

## (43) Internationales Veröffentlichungsdatum 2. Oktober 2003 (02.10.2003)

## PCT

## (10) Internationale Veröffentlichungsnummer

(51)	Intern	atio	nale	Patent	klassifikatio	on <sup>7</sup> : C09B 67/02	02

WO 03/080739 A1

(31)	internationale ratentiassinkation;	C07D 07/02
(21)	Internationales Aktenzeichen	PCT/EP03/02836

(22) Internationales Anmeldedatum:

18. März 2003 (18.03.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

102 12 769.7	22. März 2002 (22.03.2002)	DE
102 12 770.0	22. März 2002 (22.03.2002)	DE
102 17 476.8	19. April 2002 (19.04.2002)	DE
102 17 478.4	19. April 2002 (19.04.2002)	DE
103 09 406.7	<ol> <li>März 2003 (05.03.2003)</li> </ol>	DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): DYSTAR TEXTILFARBEN GMBH & CO. DEUTSCHLAND KG [DE/DE]; Industriepark Höchst/Gebäude B 598, 65926 Frankfurt (DE),

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): EICHHORN, Joachim [DE/DE]: Hortensienring 17, 65929 Frankfurt am Main (DE). RUSS, Werner [DE/DE]; Bad-Weilbach-Strasse 9, 65439 Flörsheim-Wicker (DE). MEIER, Stefan [DE/DE]; Geisenheimer Strasse 88, 60529 Frankfurt (DE). MROTZECK, Uwe [DE/DE]; Gundelhardstrasse 2, 65779 Kelkheim (DE),

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE. GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR. KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: DYE MIXTURES OF FIBER-REACTIVE AZO DYES, THEIR PRODUCTION AND USE

(54) Bezeichnung: FARBSTOFFMISCHUNGEN VON FASERREAKTIVEN AZOFARBSTOFFEN. IHRE HERSTELLUNG UND HIRE VERWENDUNG

$$\begin{bmatrix} O = S \\ MO & O \end{bmatrix}_{b} \begin{bmatrix} R^{2} \\ NH \end{bmatrix}_{v}$$

$$\begin{bmatrix} O = S \\ O & OM \end{bmatrix}_{f}$$

$$\begin{bmatrix} O = S \\ O & OM \end{bmatrix}_{f}$$

$$\begin{bmatrix} O = S \\ O & OM \end{bmatrix}_{f}$$

(57) Abstract: The invention relates to reactive dye mixtures that contain one of more dyes of the general formula (I), one or more dyes of the general formula (II) and optionally one of more dyes of the general formula (III), wherein D<sup>1</sup>, D<sup>2</sup>, D<sup>3</sup>, D<sup>5</sup>, R<sup>0</sup>, R<sup>0</sup>, R<sup>0</sup>, R<sup>1</sup> R", T. b, f, v and M are defined as in claim 1. The dyes of general formulae (I)-(III) comprise at least one fiber-reactive group of the formula -SO2-Z or -Z2. The invention also relates to the production of these dyes and to their use for dyeing hydroxy- and/or carbonamide-containing fiber materials.

SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Pialent (GIL, GM, RE, LS, NW, MZ, SD, SL, SZ, ZZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TI, TM), europäisches Patent (AT, BE, IBG, CH, CY, CZ, D, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, III, BE, FI, TL, UJ, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CL, CM, GA, GN, GO, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

## Veröffentlicht:

mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

<sup>(57)</sup> Zusammenfassung: Reaktivifurbstoffmischungen, die einen oder mehrere Parbstoffe der angegebenen allgemeinen Formel (I), einen oder mehrere Farbstoffe der allgemeinen Formel (II) und optional einen oder mehrere Farbstoffe der allgemeinen Formel (III) einen oder mehrere Farbstoffe der allgemeinen Formel (III) mindestens eine faserneaktive Gruppe der Formel -SO<sub>2</sub>-Z oder -Zeenthalten, ihre Hersteflung und ihre Verwendung zum Firber von Hortvory- und/oder earbonamideruppen-haltigem Fasernaterial.

FARBSTOFFMISCHUNGEN VON FASERREAKTIVEN AZOFARBSTOFFEN, IHRE HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG

5

10

30

Die Erfindung liegt auf dem technischen Gebiet der faserreaktiven Azofarbstoffe.

Farbstoffmischung faserreaktiver Azofarbstoffe und deren Verwendung zum Färben von Hydroxy- und Carbonamidgruppen-haltigen Material in schwarzen Farbtönen sind beispielsweise aus den Dokumenten US 5,445,654, US 5,611,821, KR 94-2560, Sho 58-160362 und EP-A-0 870 807 bekannt. Diese besitzen jedoch gewisse anwendungstechnische Mängel, wie beispielsweise eine zu große Abhängigkeit der Farbausbeute von wechselnden Färbeparametern im Färbeprozeß, oder einen ungenügenden oder unegalen Farbaufbau auf

- 15 Baumwolle (ein guter Farbaufbau ergibt sich aus der Fähigkeit eines Farbstoffes, bei Anwendung erhöhter Farbstoffkonzentrationen im Färbebad die entsprechend farbstärkere Färbung zu liefern). Folge dieser Mängel können belspielsweise schlechte Reproduzierbarkeiten der erhältlichen Färbungen sein, was letztendlich die Wirtschaftlichkeit des Färbeprozesses beeinträchtigt.
- 20 Infolgedessen besteht welterhin ein Bedarf nach neuen Reaktivfarbstoffen bzw. Reaktivfarbstoffmischungen mit verbesserten Eigenschaften, wie hohe Substantivität bei gleichzeitig guter Auswaschbarkeit von nicht fixlerten Anteilen. Sie müssen darüberhinaus auch gute färberische Ausbeuten aufwelsen und eine hohe Reaktivität besitzen, wobei insbesondere Färbungen mit hohen Fixlergraden geliefert werden sollen.

Mit der vorliegenden Erfindung wurden nunmehr Farbstoffmischungen gefunden, die diese oben beschriebenen Eigenschaften in hohem Maße besitzen. Die neuen Farbstoffmischungen zeichnen sich vor allem durch hohe Fixierausbeuten und leichte Auswaschbarkeit der nicht auf der Faser fixierten Anteile aus. Zudem weisen die Färbungen gute Allgemeinechtheiten, wie beispielsweise hohe Lichtechtheit und sehr gute Nassechtheiten auf und zeigen eine geringe Tendenz zum Anfärben von Polyamid bei Baumwolle/Polyamid-Mischgewebe.

Die Erfindung betrifft somit Farbstoffmischungen, die einen oder mehrere, wie zwei oder drei, bevorzugt 1 oder 2, Farbstoffe der nachstehend angegebenen und definierten allgemeinen Formel (II),

einen oder mehrere, wie zwei oder drei, bevorzugt 1 oder 2, Farbstoffe der nachstehend angegebenen und definierten allgemeinen Formel (II)

10

5

und optional einen oder mehrere, wie zwei oder drei, bevorzugt 1 oder 2, Farbstoffe der nachstehend angegebenen und definierten allgemeinen Formel (III)

(III)

 $D^1$ ,  $D^2$ ,  $D^3$ ,  $D^4$  und  $D^5$  sind unabhängig voneinander eine Gruppe der allgemeinen Formel (1)

3

(1)

worin

5

10

15

20

25

R¹ und R² unabhängig voneinander Wasserstoff, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkoxy, Hydroxy, Sulfo, Carboxy, Cyano, Nitro, Amido, Ureido oder Halogen sind; und

- ${\sf X}^1$  für Wasserstoff oder eine Gruppe der Formel -SO $_2$ -Z steht, wobei
  - Z -CH = CH₂, -CH₂CH₂Z¹ oder Hydroxy bedeutet, worin
    - Z¹ Hydroxy oder eine unter Alkaliwirkung abspaltbare Gruppe ist oder

 $D^1$ ,  $D^2$ ,  $D^3$ ,  $D^4$  und  $D^5$  bedeuten unabhängig voneinander eine Naphthylgruppe der allgemeinen Formel (2)



(2)

worin

 $R^3$  und  $R^4$  unabhängig voneinander Wasserstoff,  $(C_1 - C_4)$ -Alkyl,  $(C_1 - C_4)$ -Alkyl, Hydroxy, Sulfo, Carboxy, Cyano, Nitro, Amido, Ureido oder Halogen sind; und

X<sup>2</sup> eine der Bedeutungen von X<sup>1</sup> hat; oder

 $D^1$ ,  $D^2$ ,  $D^3$ ,  $D^4$  und  $D^5$  sind unabhängig voneinander eine Gruppe der allgemeinen Formel (3)

$$R^7 - N$$
 $R^6$ 
 $R^5$ 
 $SO_3M$ 

(3)

worin

5

10

15

20

R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> unabhängig voneinander eine der Bedeutungen von R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> haben;

- $\mathbb{R}^7$  ist Wasserstoff,  $(C_1-C_4)$ -Alkyl, unsubstituiertes oder durch  $(C_1-C_4)$ -Alkyl,  $(C_1-C_4)$ -Alkoxy, Sulfo, Halogen oder Carboxy substituiertes Phenyl; und
- Z<sup>2</sup> ist eine Gruppe der allgemeinen Formel (4) oder (5) oder (6)

worin

- V Fluor oder Chlor bedeutet:
- $\mathrm{U}^1$ ,  $\mathrm{U}^2$  unabhängig voneinander Fluor, Chlor oder Wasserstoff sind; und
- Q<sup>1</sup>, Q<sup>2</sup> unabhängig voneinander Chlor, Fluor, Cyanamido, Hydroxy, (C<sub>1</sub>-C<sub>e</sub>)-Alkoxy, Phenoxy, Sulfophenoxy, Mercapto, (C<sub>1</sub>-C<sub>e</sub>)-Alkylmercapto, Pyridino, Carboxypyridino, Carbamoylpyridino oder eine Gruppe der allgemeinen Formel (7) oder (8) bedeuten

5

10

15

20

$$-N_{W-SO_{z}Z}^{R^{8}}$$
  $-N_{R^{10}}^{R^{9}}$  (8)

worin

$$\begin{split} R^8 &\quad \text{Wasserstoff oder } (C_1 - C_6) \text{-Alkyl, Sulfo-} (C_1 - C_6) \text{-Alkyl oder} \\ &\quad \text{Phenyl ist, das unsubstituiert oder durch } (C_1 - C_4) \text{-Alkyl,} \\ &\quad (C_1 - C_4) \text{-Alkoxy, Sulfo, Halogen, Carboxy, Acetamido,} \\ &\quad \text{Ureido substituiert ist;} \end{split}$$

R<sup>9</sup> und R<sup>10</sup> haben unabhängig voneinander eine der Bedeutungen von R<sup>8</sup>, oder bilden ein cyclisches Ringsystem der Formel – (CH<sub>2</sub>)<sub>1</sub>- wobei j 4 oder 5 bedeutet, oder alternativ – (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-E-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-, wobei E Sauerstoff, Schwefel, Sulfonyl, -NR<sup>11</sup> mit R<sup>11</sup> = (C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>)-Alkyl ist;

W ist Phenylen, das unsubstituiert oder substituiert ist durch 1 oder 2 Substituenten, wie (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkoxy, Carboxy, Sulfo, Chlor, Brom, oder ist (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkylen-Arylen oder (C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkylen, das unterbrochen sein kann durch Sauerstoff, Schwefel, Sulfonyl, Amino, Carbonyl, Carbonamido, oder ist Phenylen-CONH-Phenylen, das unsubstituiert oder durch (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkoxy, Hydroxy, Sulfo, Carboxy, Amido, Ureido oder Halogen substituiert ist, oder ist Naphthylen, das unsubstituiert oder durch eine oder zwei Sulfogruppen substituiert ist; und

Z die obengenannte Bedeutung hat; oder

 ${\sf D}^1,\,{\sf D}^2,\,{\sf D}^3,\,{\sf D}^4$  und  ${\sf D}^5$  stehen unabhängig voneinander für eine Gruppe der allgemeinen Formel (9)

worin

worin

R¹² Wasserstoff, (C₁-C₄)-Alkyl, Aryl oder ein substituierter Arylrest ist;
R¹³ und R¹⁴ unabhängig voneinander Wasserstoff, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoy, Hydroxy, Sulfo, Carboxy, Cyano, Nitro, Amido, Ureido oder Halogen sind; und

A eine Phenylengruppe der allgemeinen Formel (10) ist

10

5

R<sup>15</sup> und R<sup>16</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkoxy, Hydroxy, Sulfo, Carboxy, Cyano, Nitro, Amido, Ureido oder Halogen bedeuten; oder

15

A ist eine Naphthylengruppe der allgemeinen Formel (11)

worin

(11)

20

R<sup>17</sup> und R<sup>18</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkoxy, Hydroxy, Sulfo, Carboxy, Cyano, Nitro, Amido, Ureido oder Halogen bedeuten; oder 7

A ist eine Polymethylengruppe der allgemeinen Formel (12)

5 worin

k eine ganze Zahl größer 1 ist und

 $R^{19}$  und  $R^{20}$  unabhängig voneinander Wasserstoff,  $(C_1$ - $C_4)$ -Alkyl,  $(C_1$ - $C_4)$ -Alkoxy, Hydroxy, Cyano, Amido, Halogen oder Aryl sind; und

10 X<sup>3</sup> eine der Bedeutungen von X<sup>1</sup> hat; und

Rº für eine Gruppe der allgemeinen Formel (4) oder (5) steht oder eine Gruppe der allgemeinen Formel (13)

bedeutet, worin;

 $R^{21}$   $(C_1 \cdot C_g)$ -Alkyl, Sulfo- $(C_1 \cdot C_g)$ -Alkyl, Carboxy- $(C_1 \cdot C_g)$ -Alkyl oder Phenyl ist, das unsubstituiert oder durch  $(C_1 \cdot C_d)$ -Alkyl,  $(C_1 \cdot C_d)$ -Alkoxy, Sulfo, Halogen, Carboxy, Acetamido, Ureido substituiert ist; und

b, f, v unabhängig voneinander für 0 oder 1 stehen; und

25 R\*, R\*\* unabhängig voneinander Wasserstoff, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl oder eine Gruppe der Formel (14)

30 sind;

15

T  $\,$  für Hydroxy oder  $\,$  NH $_2$  steht, wobei  $\,$  für T gleich  $\,$  NH $_2$  v für O steht  $\,$  und

5

10

20

25

M Wasserstoff, ein Alkalimetall oder ein Äquivalent eines Erdalkalimetalls bedeutet, wobei Mischungen bestehend aus Farbstoffen der allgemeinen Formel (I-a)

worin R¹, R² und R¹′, R² unabhāngig voneinander Wasserstoff oder Sulfo bedeuten und X¹ und X¹′ für eine Gruppe der Formel –  $SO_2Z$  stehen, wobei Z wie oben angegeben definiert ist und Farbstoffen der allgemeinen Formel (II), worin R², R² unabhāngig voneinander Wasserstoff oder ( $C_1$ - $C_4$ )-Alkyl bedeuten, ausgenommen sind.

15 Die Farbstoffe der allgemeinen Formeln (I) – (III) enthalten mindestens eine faserreaktive Gruppe der Formel -SO<sub>2</sub>-Z oder -Z<sup>2</sup>.

In den obigen allgemeinen Formeln sowie in den nachfolgenden allgemeinen Formeln können die einzelnen Formelglieder, sowohl verschiedener als auch gleicher Bezeichnung, im Rahmen ihrer Bedeutung zueinander gleiche oder voneinander verschiedene Bedeutungen haben.

Für Substituenten R stehende (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkylgruppen können geradkettig oder verzweigt sein und bedeuten insbesondere Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, sek.-Butyl und tert.-Butyl. Bevorzugt sind Methyl und Ethyl. Analoges gilt für (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkoxygruppen.

Für Substituenten R stehende Arylgruppen sind insbesondere die Phenylgruppe. Eine für R<sup>8</sup> bis R<sup>10</sup>, R<sup>12</sup> oder R<sup>21</sup> stehende substituierte Arylgruppe ist insbesondere eine mit ein, zwei oder drei voneinander unabhängigen Gruppen aus der Reihe (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkoxy, Hydroxy, Sulfo, Carboxy, Amido oder Halogen substituierte Phenylgruppe.

Für Substituenten R stehendes Halogen ist insbesondere Fluor, Chlor und Brom, wobei Fluor und Chlor bevorzugt sind.

5

30

Alkalisch eliminierbare Substituenten Z<sup>1</sup>, die in ß-Stellung der Ethylgruppe von Z

stehen, sind beispielsweise Halogenatome, wie Chlor und Brom, Estergruppen
organischer Carbon- und Sulfonsäuren, wie Alkylcarbonsäuren, ggf. substituierter
Benzolcarbonsäuren und ggf. substituierter Benzolsulfonsäuren, wie die Gruppen
Alkanoyloxy von 2 bis 5 C-Atomen, hiervon insbesondere Acetyloxy, Benzoyloxy,
Sulfobenzoyloxy, Phenylsulfonyloxy und Toluylsulfonyloxy, des weiteren saure

Estergruppen anorganischer Säuren, wie der Phosphorsäure, Schwefelsäure und
Thioschwefelsäure (Phosphato-, Sulfato- und Thiosulfatogruppen), ebenso
Dialkylaminogruppen mit Alkylgruppen von jeweils 1 bis 4 C-Atomen, wie
Dimethylamino und Diethylamino.

20 Z ist bevorzugt Vinyl, ß-Chlorethyl und insbesondere bevorzugt ß-Sulfatoethyl.

Die Gruppen "Sulfo", "Carboxy", "Thiosulfato", "Phosphato", und "Sulfato" schließen sowohl deren Säureform als auch deren Salzform ein. Demgemäß bedeuten Sulfogruppen Gruppen entsprechend der allgemeinen Formel -SO<sub>3</sub>M,

25 Thiosulfatogruppen Gruppen entsprechend der allgemeinen Formel -S-SO<sub>3</sub>M, Carboxygruppen Gruppen entsprechend der allgemeinen Formel -COOM, Phosphatogruppen Gruppen entsprechend der allgemeinen Formel -OPO<sub>3</sub>M<sub>2</sub> und Sulfatogruppen Gruppen entsprechend der allgemeinen Formel -OSO<sub>3</sub>M, jeweils mit M der obengenannten Bedeutung.

Die Farbstoffe der allgemeinen Formel (I) bis (III) können innerhalb der Bedeutung von Z unterschiedliche faserreaktive Gruppen -SO<sub>2</sub>Z besitzen. Insbesondere können die faserreaktiven Gruppen -SO<sub>2</sub>Z zum einen Vinylsulfonylgruppen und

zum anderen Gruppen - $CH_2CH_2Z^1$ , bevorzugt  $\beta$ -Sulfatoethylsulfonyl-Gruppen, bedeuten. Enthalten die Farbstoffe der allgemeinen Formel (I) bis (III) teilweise Vinylsulfonylgruppen, so liegt der Anteil des jeweiligen Farbstoffes mit der Vinylsulfonylgruppe bis zu etwa 30 Mol-%, bezogen auf die jeweilige Gesamtfarbstoffmenge, vor.

Für M stehendes Alkali ist insbesondere Lithium, Natrium und Kallum. Bevorzugt steht M für Wasserstoff oder Natrium.

5

- 10 Die Reste R\* und R\*\* in der allgemeinen Formel (II) bedeuten unabhängig voneinander bevorzugt Wasserstoff, Methyl oder eine Gruppe der Formel (14), wobei Wasserstoff oder eine Gruppe der Formel (14) besonders bevorzugt sind. Die Reste R¹ und R² sind bevorzugt Wasserstoff, (C₁-C₄)-Alkylgruppen, (C₁-C₄)-Alkoxygruppen, Sulfo oder Carboxy und besonders bevorzugt Wasserstoff,
  15 Methyl. Methoxy oder Sulfo.
- Methyl, Methoxy oder Sulfo.
  Die Reste R³ bis R6 und R¹² bis R²0 sind bevorzugt Wasserstoff, R³ bis R6, R¹² und R¹8 sind außerdem bevorzugt Sulfo.
  Die Reste R² bis R¹0 sind bevorzugt Wasserstoff oder Methyl, R² und R³ sind bevorzugt auch Phenyl und R³ und R¹0 sind bevorzugt 2-Sulfoethyl, 2-, 3- oder 4Sulfophenyl oder R³ und R¹0 bilden ein cyclisches Ringsystem, das bevorzugt der Formel –(CHo)>-O-(CHo)>- entspricht.
  - Beispiele für Gruppen D<sup>1</sup> bis D<sup>5</sup> der allgemeinen Formel (1) und (2) sind 2-(ß-Sulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 3-(ß-Sulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 4-(ß-
- Sulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 3-(ß-Sulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 4-(ß-Sulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 2-Chlor-4-(ß-sulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 2-Chlor-5-(ß-sulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 2-Brom-4-(ß-sulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 2-Brom-4-(ß-sulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 2-Sulfo-5-(ß-sulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 2-Methoxy-5-(ß-sulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 2-Ethoxy-5-(ß-sulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 2-5-Dimethoxy-4-(ß-sulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 2-bulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 2-Methoxy-5-methyl-4-(ß-sulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 2-Methoxy-5-(ß-sulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 2-Methoxy-5-(ß-sulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 2-Methoxy-5-(ß-thiosulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 2-Sulfo-4-(ß-phosphatoethylsulfonyl)-phenyl, 2-Methoxy-5-(ß-thiosulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 2-Sulfo-4-(ß-phosphatoethylsulfonyl)-phenyl, 2-Sulfo-4-(ß-pho

phenyl, 2- oder 3- oder 4-Vinylsulfonyl-phenyl, 2-Sulfo-4-vinylsulfonyl-phenyl, 2-

Chlor-4-(ß-chlorethylsulfonyl)-phenyl, 2-Chlor-5-(ß-chlorethylsulfonyl)-phenyl, 3- oder 4-(ß-Acetoxyethylsulfonyl)-phenyl, 6- oder 8-(ß-Sulfatoethylsulfonyl)-naphth-2-yl, 6- (ß-Sulfatoethylsulfonyl)-1-sulfo-naphth-2-yl und 8-(ß-Sulfatoethylsulfonyl)-6-sulfonaphth-2-yl, hiervon bevorzugt sind 3-(ß-Sulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 4-(ß-

Sulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 2-Sulfo-4-(ß-sulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 2-Methoxy-5-(ß-sulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 2,5-Dimethoxy-4-(ß-sulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 2-Methoxy-5-methyl-4-(ß-sulfatoethylsulfonyl)-phenyl und 3- oder 4-Vinylsulfonyl-phenyl, oder D¹ bis D⁵ entsprechen einer Gruppe der allgemeinen Formeln (3) oder (9), wobei R⁵ bis R³ und R¹² bis R¹⁴ die oben beschriebenen bevorzugten
 Bedeutungen besitzen.

Im Falle, daß  $D^1$  bis  $D^5$  für eine Gruppe der allgemeinen Formel (1) und  $X^1$  für –  $SO_2Z$  stehen, steht die  $SO_2Z$ -Gruppe bevorzugt in meta- oder para-Stellung zur Diazogruppe und im Falle, daß  $D^1$  bis  $D^5$  für eine Gruppe der allgemeinen Formel (2) steht, steht die Bindung, die zur Diazogruppe führt bevorzugt in B-Stellung an den Naphthalinkern gebunden.

15

20

Im Falle, daß A für Phenylen und  $X^3$  für  $-SO_2Z$  stehen, steht die  $SO_2Z$ -Gruppe bevorzugt in meta- oder para-Stellung zum Stickstoffatom. In der Gruppe der allgemeinen Formel (9) steht die Carbonamid-Gruppe bevorzugt in para- oder meta-Position zur Diazogruppe. Im Falle, daß A für Naphthylen steht, steht die Bindung, die zum Stickstoffatom führt, bevorzugt in  $\mathsc{g}$ -Stellung an den Naphthalinkem gebunden.

Beispiele für für A stehende Substituenten sind insbesondere 1,2-Phenylen, 1,3-Phenylen, 1,4-Phenylen, 2-Chlor-1,4-phenylen, 2-Chlor-1,5-phenylen, 2-Brom-1,4-phenylen, 2-Sulfo-1,4-phenylen, 2-Sulfo-1,5-phenylen, 2-Methoxy-1,5-phenylen, 2-Ethoxy-1,5-phenylen, 2,5-Dimethoxy-1,4-phenylen, 2-Methoxy-5-methyl-1,4-phenylen, 2-Methoxy-5-methyl-1,4-phenylen, 2-Naphthylen, 1-Sulfo-2,6-naphthylen, 6-Sulfo-2,8-naphthylen oder 1,2-Ethylen und 1,3-Propylen.

Besonders bevorzugt steht A für 1,3-Phenylen, 1,4-Phenylen, 2-Sulfo-1,4-phenylen, 2-Methoxy-1,5-phenylen, 2,5-Dimethoxy-1,4-phenylen, 2-Methoxy-5-methyl-1,4-phenylen oder 1,2-Ethylen und 1,3-Propylen, wobei im Falle der beiden zuletzt

genannten Alkylengruppen der Rest R<sup>12</sup> bevorzugt Phenyl und 2-Sulfophenyl bedeutet.

k bedeutet bevorzugt die Zahl 2 oder 3.

5

W ist bevorzugt 1,3-Phenylen, 1,4-Phenylen, 2-Sulfo-1,4-phenylen, 2-Methoxy-1,5-phenylen, 2,5-Dimethoxy-1,4-phenylen, 2-Methoxy-5-methyl-1,4-phenylen, 1,2-Ethylen, 1,3-Propylen.

Beispiele für die Gruppen Q<sup>1</sup> und Q<sup>2</sup> in der allgemeinen Formel (5) sind unabhängig voneinander Fluor, Chlor, Hydroxy, Methoxy, Ethoxy, Phenoxy, 3-Sulfophenoxy, 4-Sulfophenoxy, Methylmercapto, Cyanamido, Amino, Methylamino, Ethylamino, Morpholino, Piperidino, Phenylamino, Methylphenylamino, 2-Sulfophenylamino, 3-Sulfophenylamino, 4-

Sulfophenylamino, 2,4-Disulfophenylamino, 2,5-Disulfophenylamino, 2-Sulfoethylamino, N-Methyl-2-sulfoethylamino, Pyridino, 3-Carboxypyridino, 4-Carboxypyridino, 3-Carbamoylpyridino, 4-Carbamoylpyridino, 2-(2-Sulfatoethylsulfonyl)-phenylamino, 3-(2-Sulfatoethylsulfonyl)-phenylamino, 4-(2-Sulfatoethylsulfonyl)-phenylamino, N-Ethyl-3-(2-sulfatoethylsulfonyl)-phenylamino,

20 N-Ethyl-4-(2-sulfatoethylsulfonyl)-phenylamino, 2-Carboxy-5-(2-sulfatoethylsulfonyl)-phenylamino), 2-Chlor-4-(2-sulfatoethylsulfonyl)-phenylamino, 2-Brom-4-(2-sulfatoethylsulfonyl)-phenylamino, 2-Buffo-5-(2-sulfatoethylsulfonyl)-phenylamino, 2-Sulfo-5-(2-sulfatoethylsulfonyl)-phenylamino, 2-Sulfo-5-(2-sulfatoethylsulfonyl)-phenylamino, 2-Methoxy-5-(2-sulfatoethylsulfonyl)-phenylamino, 2-Sulfo-5-(2-sulfatoethylsulfonyl)-phenylamino, 2-

25 sulfatoethylsulfonyl)-phenylamino, 2,5-Dimethoxy-4-(2-sulfatoethylsulfonyl)-phenylamino, 2-Methoxy-5-methyl-4-(2-sulfatoethylsulfonyl)-phenylamino, 2-Methyl-4-(2-sulfatoethylsulfonyl)-phenylamino, 3-(Vinylsulfonyl)-phenylamino, 4-(Vinylsulfonyl)-phenylamino, N-Ethyl-3-(vinylsulfonyl)-phenylamino, N-Ethyl-4-(vinylsulfonyl)-phenylamino, 6-(2-30 Sulfatoethylsulfonyl)-naphth-2-ylamino, 8-(2-Sulfatoethylsulfonyl)-naphth-2-

Sulfatoethylsulfonyl)-naphth-2-ylamino, 8-(2-Sulfatoethylsulfonyl)-naphth-2-ylamino, 8-(2-Sulfatoethylsulfonyl)-6-sulfo-naphth-2-ylamino, 3-(2-(2-Sulfatoethylsulfonyl)-ethylcarbamoyl)-phenylamino, 4-(2-(2-Sulfatoethylsulfonyl)-ethylcarbamoyl)-phenylamino, 3-(2-(Vinylsulfonyl)-ethylcarbamoyl)-phenylamino, 4-(2-(2-Vinylsulfonyl)-ethylcarbamoyl)-phenylamino, 4-(N-Methyl-2-(2-Vinylsulfonyl)-ethylcarbamoyl)-phenylamino, 4-(N-Methyl-2-(2-Vinylsulfonyl)-ethylcarbamoyl)-ethylcarbamoyl

sulfatoethylsulfonyl)-ethylcarbamoyl)-phenylamino, 4-(N-Phenyl-2-(2-sulfatoethylsulfonyl)-ethylcarbamoyl)-phenylamino, 4-(3-(2-Sulfatoethylsulfonyl)-phenylamino, 4-(4-(2-Sulfatoethylsulfonyl)-phenylamino, 3-(3-(2-Sulfatoethylsulfonyl)-phenylamino, 3-(4-(2-Sulfatoethylsulfonyl)-phenylamino, 3-(4-Sulfatoethylsulfonyl)-phenylamino, 3-(2-Sulfatoethylsulfonyl)-phenylamino, 3-(2-Sulfatoethylsulfonyl)-propylamino, N-Methyl-N-(2-(2-sulfatoethylsulfonyl)-ethyl)-amino, N-Phenyl-N-(2-(2-sulfatoethylsulfonyl)-propyl)-amino.

- Bevorzugt stehen die Gruppen Q<sup>1</sup> und Q<sup>2</sup> in der allgemeinen Formel (5) unabhängig voneinander für Fluor, Chlor, Cyanamido, Morpholino, 2-Sulfophenylamino, 3-Sulfophenylamino, 4-Sulfophenylamino, N-Methyl-2-sulfoethylamino, 3-Carboxypyridino, 4-Carboxypyridino, 3-Carbamoylpyridino, 4-Carbamoylpyridino, 3-(2-Sulfatoethylsulfonyl)-phenylamino, 4-(2-
- Sulfatoethylsulfonyl)-phenylamino, 3-(Vinylsulfonyl)-phenylamino, 4-(Vinylsulfonyl)-phenylamino), 4-(3-(2-Sulfatoethylsulfonyl)-phenylcarbamoyl)phenylamino, 4-(4-(2-Sulfatoethylsulfonyl)-phenylcarbamoyl)-phenylamino, 3-(3-(2-Sulfatoethylsulfonyl)-phenylcarbamoyl)-phenylamino, 3-(4-(2-Sulfatoethylsulfonyl)-phenylcarbamoyl)-phenylamino, N-Methyl-N-(2-(2-20 sulfatoethylsulfonyl)-ethyl)-amino, N-Phenyl-N-(2-(2-sulfatoethylsulfonyl)-ethyl)-
  - sulfatoethylsulfonyl)-ethyl)-amino, N-Phenyl-N-(2-(2-sulfatoethylsulfonyl)-ethyl) amino.

Besonders bevorzugt stehen die Gruppen Q<sup>1</sup> und Q<sup>2</sup> in der allgemeinen Formel (5) unabhängig vonelnander für Fluor, Chlor, Cyanamido, Morpholino, 225 Sulfophenylamino, 3-Sulfophenylamino, 4-Sulfophenylamino, 3-(2Sulfatoethylsulfonyl)-phenylamino, 4-(2-Sulfatoethylsulfonyl)-phenylamino, 3(Vinylsulfonyl)-phenylamino, 4-(Vinylsulfonyl)-phenylamino), N-Methyl-N-(2-(2sulfatoethylsulfonyl)-ethyl)-amino, N-Phenyl-N-(2-(2-sulfatoethylsulfonyl)-ethyl)amino.

30

5

Beispiele für die Gruppe Z<sup>2</sup> sind 2,4-Difluor-pyrimidin-6-yl, 4,6-Difluor-pyrimidin-2-yl, 5-Chlor-2,4-difluor-pyrimidin-6-yl, 5-Chlor-4,6-difluor-pyrimidin-2-yl, 4,5-Difluor-pyrimidin-6-yl, 5-Chlor-4-fluor-pyrimidin-6-yl, 2,4,5-Trichlor-pyrimidin-6-yl, 4,5-Dichlor-pyrimidin-6-yl, 2,4-Chlor-pyrimidin-6-yl, 2,4-Chlor-pyrimidin-6-

pyrimidin-6-yl, oder eine Gruppe der allgemeinen Formel (5) mit den oben angegebenen Beispielen für Q<sup>1</sup> und Q<sup>2</sup> oder eine Gruppe der allgemeinen Formel (6).

- 5 Bevorzugt bedeutet Z<sup>2</sup> 2,4-Difluor-pyrimidin-6-yl, 4,6-Difluor-pyrimidin-2-yl, 5-Chlor-2,4-difluor-pyrimidin-6-yl, 5-Chlor-4,6-difluor-pyrimidin-2-yl oder eine Gruppe der allgemeinen Formel (5) mit den oben angegebenen bevorzugten Gruppen Q<sup>1</sup> und Q<sup>2</sup>.
- Besonders bevorzugt steht Z² für 2,4-Difluor-pyrimidin-6-yl, 5-Chlor-2,4-difluor-pyrimidin-6-yl oder für eine Gruppe der allgemeinen Formel (5) mit den oben angegebenen besonders bevorzugten Gruppen Q¹ und Q².
- In Formel (III) steht T bevorzugt für Hydroxy oder Amino, in α-Position an den Naphthalinkem gebunden, wobei Hydroxy besonders bevorzugt ist. b und v stehen bevorzugt für 1 und f für 0. R<sup>0</sup> steht besonders bevorzugt für Acetyl, 2,4-Dichlor-1,3,5-triazin-6-yl oder 2,4-Difluor-pyrimidin-6-yl.
- 20 Die erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen enthalten Bisazofarbstoffe der allgemeinen Formel (I) in einer Menge von 30 bis 95 Gew-%, bevorzugt 50 bis 90 Gew-% und Farbstoffe der allgemeinen Formel (II) und (III) unabhängig voneinander jeweils in einer Menge von 1 bis 70 Gew-%, bevorzugt 5 bis 50 Gew-%.

Optional können die erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen außerdem einen oder mehrere Monoazofarbstoffe der allgemeinen Formeln (15) bis (18) in einer Menge bis zu 10 Gew.-%, bevorzugt bis zu 5 Gew.-%, enthalten,

30

(15)

(16)

wobei D2, D3, M, R\* und R\*\* die oben genannten Bedeutungen haben.

Bevorzugt stehen D² und D³ unabhängig voneinander für 3-(β-Sulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 4-(β-Sulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 2-Sulfo-4-(β-sulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 2-Sulfo-4-(β-sulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 2-Sulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 2-Sulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 2-Methoxy-5-methyl-4-(β-sulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 3- oder 4-Vinylsulfonyl-phenyl, 2-Sulfo-4-(vinylsulfonyl)-phenyl, 2-Methoxy-5-(vinylsulfonyl)-phenyl, 2-5-Dimethoxy-4-(vinylsulfonyl)-phenyl oder 2-Methoxy-5-methyl-4-(vinylsulfonyl)-phenyl.

15

15

5

10

Die erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen können gegebenenfalls noch einen oder mehrere, wie zwei oder drei, bevorzugt 1 oder 2, Farbstoffe mit beispielsweise den nachstehend angegebenen und definierten allgemeinen Formeln (Ga) – (Gf) als weitere Misch- bzw. Nuancierkomponenten enthalten

(Gb)

R<sup>39</sup> N<sub>N</sub> R<sup>36</sup> (SO<sub>3</sub>M)<sub>n</sub> (Gf)

worin

- 10 D<sup>6</sup>, D<sup>7</sup>, D<sup>8</sup>, D<sup>9</sup>, D<sup>10</sup> eine der Bedeutungen von D<sup>1</sup>, D<sup>2</sup>, D<sup>3</sup>, D<sup>4</sup> oder D<sup>5</sup> besitzen, wobei D<sup>6</sup>, wenn R<sup>31</sup> nicht für eine Gruppe der allgemeinen Formel (4) oder (5) steht, sowie D<sup>7</sup> oder D<sup>8</sup> und D<sup>10</sup> mindestens eine faserreaktive Gruppe der Formel SO<sub>2</sub>Z oder Z<sup>2</sup> enthalten;
- R<sup>31</sup> Wasserstoff, Acetyl, Carbamoyl, Sulfomethyl ist oder für 15 eine Gruppe der allgemeinen Formel (4-1) oder (5-1) steht,

worin

V1 Fluor oder Chlor bedeutet:

5  ${\sf U}^{11},\,{\sf U}^{21}$  unabhängig voneinander Fluor, Chlor oder Wasserstoff sind; und

 $Q^{11}$ ,  $Q^{21}$  unabhängig voneinander Chlor, Fluor, Cyanamido, Hydroxy,  $(C_1-C_g)$ -Alkoxy, Phenoxy, Sulfophenoxy, Mercapto,  $(C_1-C_g)$ -Alkylmercapto, Pyridino, Carboxypyridino, Carbamoylpyridino oder eine Gruppe der allgemeinen Formel (7-1) oder (8-1) bedeuten

$$-N_{W^{-}SO_{2}Z}^{R^{81}}$$
  $-N_{R^{100}}^{R^{91}}$ 

15 worin

10

20

25

R<sup>81</sup> Wasserstoff oder (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-Alkyl, Sulfo-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-Alkyl, oder Phenyl ist, das unsubstituiert oder durch (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkoxy, Sulfo, Halogen, Carboxy, Acetamido, Ureido substituiert ist:

 $R^{91}$  und  $R^{100}$  haben unabhängig voneinander eine der Bedeutungen von  $R^{81}$ , oder bilden ein cyclisches Ringsystem der Formel –  $(CH_2)_1$ - wobei j 4 oder 5 bedeutet, oder alternativ –  $(CH_2)_2$ -E-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-, wobei E Sauerstoff, Schwefel, Sulfonyl, -NR^{11} mit R^{11} = (C\_1-C\_6)- Alkyl ist:

W<sup>1</sup> ist Phenylen, das unsubstituiert oder substituiert ist durch 1 oder 2 Substituenten, wie (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkoxy, 5

Carboxy, Sulfo, Chlor, Brom, oder ist  $(C_1-C_4)$ -Alkylen-Arylen oder  $(C_2-C_6)$ -Alkylen, das unterbrochen sein kann durch Sauerstoff, Schwefel, Sulfonyl, Amino, Carbonyl, Carbonamido, oder ist Phenylen-CONH-Phenylen, das unsubstituiert oder durch  $(C_1-C_4)$ -Alkyl,  $(C_1-C_4)$ -Alkoxy, Hydroxy, Sulfo, Carboxy, Amido, Ureido oder Halogen substituiert ist, oder ist Naphthylen, das unsubstituiert oder durch eine oder zwei Sulfogruppen substituiert ist; und

10 Z die obengenannte Bedeutung hat, und

R32 Wasserstoff oder Sulfomethyl ist.

R33 Methyl, Carboxy oder Carboxyalkyl mit C1- bis C4-Alkyl ist,

R34 Wasserstoff oder Methyl ist,

R35 Wasserstoff, Cyano, Carbamoyl, Carboxy oder Sulfomethyl ist,

15 R36 Methyl, Ethyl oder ß-Sulfoethyl ist,

R<sup>37</sup> Methyl, Carboxy oder Carboxyalkyl mit C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl ist,

R38 Acetamido, Ureido oder Methyl ist,

R<sup>39</sup> Wasserstoff, Methyl oder Methoxy ist,

m 0 oder 1 ist,

20 n 1, 2 oder 3 ist,

25

Z<sup>3</sup> eine der Bedeutungen von Z<sup>2</sup> hat, und

M und Z eine der oben genannten Bedeutungen haben, wobei Mischungen bestehend aus Farbstoffen der allgemeinen Formel (I-a)

worin  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^{1\prime}$ ,  $R^2$  unabhängig voneinander Wasserstoff oder Sulfo bedeuten und  $X^1$  und  $X^{1\prime}$  für eine Gruppe der Formel  $-SO_2Z$  stehen, wobei Z wie oben angegeben definiert ist, Farbstoffen der allgemeinen Formel (III), worin  $R^*$ ,  $R^{**}$  unabhängig voneinander Wasserstoff oder  $(C_1-C_4)$ -Alkyl bedeuten und Farbstoffen der allgemeinen Formel (Gb), worin  $R^{32}$  für Wasserstoff steht, ausgenommen sind.

Bevorzugte Farbstoffmischungen enthalten einen oder mehrere, wie zwei oder drei, bevorzugt 1 oder 2 Farbstoffe der angegebenen und definierten allgemeinen Formel (I),

10

15 einen oder mehrere Farbstoffe der nachstehend angegebenen und definierten allgemeinen Formel (II)

20 und einen oder mehrere Farbstoffe der nachstehend angegebenen und definierten allgemeinen Formel (III-a)

in welchen  $D^1$ ,  $D^2$ ,  $D^3$ ,  $D^4$ ,  $D^5$ ,  $R^o$ ,  $R^*$ ,  $R^{**}$ , f und M die oben genannten Bedeutungen haben.

Weiterhin sind bevorzugte Farbstoffmischungen solche, die einen oder mehrere, wie zwei oder drei, bevorzugt 1 oder 2, Farbstoffe der nachstehend angegebenen und definierten allgemeinen Formel (I),

10

5

und einen oder mehrere, wie zwei oder drei, bevorzugt 1 oder 2, Farbstoffe der nachstehend angegebenen und definierten allgemeinen Formel (II-b)

15

enthalten, worin

 $R^{21b}$ ,  $R^{22b}$  unabhängig voneinander Wasserstoff oder  $(C_1-C_4)$ -Alkyl bedeuten,  $D^1$ ,  $D^2$ ,  $D^3$ ,  $D^4$  und M die oben genannten Bedeutungen haben, wobei in der allgemeinen Formel (I) die Farbstoffe der allgemeinen Formel (I-a)

ausgenommen sind, worin  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^1$ ,  $R^2$  unabhängig voneinander Wasserstoff oder Sulfo bedeuten und  $X^1$  und  $X^{1\prime}$  für eine Gruppe der Formel –  $SO_2Z$  stehen, wobei Z wie oben angegeben definiert ist.

Weiterhin enthalten bevorzugte Mischungen einen oder mehrere Farbstoffe der allgemeinen Formel (I)

$$D^1 - N = N$$

$$O = N$$

(1)

worin D<sup>1</sup>, D<sup>2</sup> und M die oben genannten Bedeutungen haben und einen oder mehrere Farbstoffe der allgemeinen Formel (II)

5

10

20

worin D³, D⁴, R\*, R\*\* und M die oben genannten Bedeutungen haben, sowie einen oder mehrere Farbstoffe der allgemeinen Formeln (Ga) bis (Gf).

Weitere bevorzugte Farbstoffmischungen enthalten einen oder mehrere, wie zwei oder drei, bevorzugt 1 oder 2, Farbstoffe der nachstehend angegebenen und definierten allgemeinen Formel (I),

$$D^{1} - N = N$$

$$O = N - D$$

$$O = N$$

$$O = N - D$$

$$O = N$$

5 und einen oder mehrere, wie zwei oder drei, bevorzugt 1 oder 2, Farbstoffe der nachstehend angegebenen und definierten allgemeinen Formel (II-a)

10

worin

D<sup>1</sup>, D<sup>2</sup>, D<sup>3</sup>, D<sup>4</sup>, R\* und M die oben angegebenen Bedeutungen haben.

Besonders bevorzugt stehen D<sup>1</sup>, D<sup>2</sup>, D<sup>3</sup> und D<sup>4</sup> unabhängig voneinander für 3-(ß-Sulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 4-(ß-Sulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 2-Sulfo-4-(ß-Sulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 2-Sulfo-4-(ß-Sulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 2-Sulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 2-Methoxy-5-methyl-4-(ß-Sulfatoethylsulfonyl)-phenyl, 2-Methoxy-5-methyl-4-(vinylsulfonyl)-phenyl, 2-Sulfo-4-(vinylsulfonyl)-phenyl, 2-Methoxy-5-methyl-4-(vinylsulfonyl)-phenyl, 2-Sulfo-4-(vinylsulfonyl)-phenyl, 2-Methoxy-5-methyl-4-(vinylsulfonyl)-phenyl

20

Weitere bevorzugte erfindungsgemäße Reaktivfarbstoffmischungen sind dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens einen Farbstoff der allgemeinen Formel (I-b)

und mindestens einen Farbstoff der allgemeinen Formel (II-c)

5

10

15

20

enthalten, wobei, für den Fall, dass R\* Wasserstoff oder C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub>-Alkyl bedeutet, in der allgemeinen Formel (I-b) R<sup>101</sup> und R<sup>102</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Sulfo, wenn R<sup>103</sup> für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkxy, Carboxy oder Halogen und R<sup>104</sup> für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Carboxy oder Halogen stehen, oder R<sup>103</sup> und R<sup>104</sup> stehen unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Sulfo, wenn R<sup>101</sup> für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Carboxy oder Halogen und R<sup>102</sup> für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Carboxy oder Halogen stehen, des weiteren stehen in der allgemeinen Formel (I-b) R<sup>101</sup> bis R<sup>104</sup> bevorzugt unabhängig voneinander für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Carboxy oder Halogen. In Formel (II-c) stehen R<sup>105</sup> bis R<sup>108</sup> unabhängig voneinander bevorzugt für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Sulfo, Carboxy oder Halogen, R\* hat eine der oben angegebenen Bedeutungen und Z steht in Formel (I-b) und (II-c) für Vinyl oder ß-Sulfatoethyl .

24 Außerdem sind bevorzugte Farbstoffmischungen solche, die mindestens einen Farbstoff der allgemeinen Formel (I-b),

5 mindestens einen Farbstoff der allgemeinen Formel (II-c)

10 und mindestens einen Farbstoff der allgemeinen Formel (III-b)

15

enthalten, worin M, Z, R\* und R $^0$  wie oben angegeben, definiert sind und R $^{101}$  bis R $^{110}$  unabhängig voneinander für Wasserstoff, Methyl, Methoxy oder Sulfo stehen.

Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Mischungen enthalten einen oder mehrere Farbstoffe der allgemeinen Formel (I-b),

einen oder mehrere Farbstoffe der allgemeinen Formel (II-d)

5

10 und einen oder mehrere Farbstoffe der allgemeinen Formel (III-b)

15 In den allgemeinen Formeln (I-b), (II-d) und (III-b) haben M und Z die obengenannten Bedeutungen. In den allgemeinen Formeln (I-b), (II-d) und (III-b) stehen R<sup>101</sup> bis R<sup>110</sup> unabhängig voneinander bevorzugt für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Sulfo, Carboxy oder Halogen und Z für Vinyl oder ß-Sulfatoethyl, ganz besonders bevorzugt sind in den Formeln (I-b), (II-d) und (III-b) R<sup>101</sup> bis R<sup>110</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl, Methoxy oder Sulfo und Z Vinyl oder ß-Sulfatoethyl. In der allgemeinen Formel (III-b) hat R<sup>0</sup> eine der obengenannten Bedeutungen.

Weitere bevorzugte Farbstoffmischungen enthalten mindestens einen Farbstoff

der allgemeinen Formel (I-b),

15 mindestens einen Farbstoff der allgemeinen Formel (II-c),

mindestens einen Farbstoff der allgemeinen Formel (III-c)

5 und mindestens einen Farbstoff der allgemeinen Formeln (Ga) bis (Gf), worin M, Z, R\*, T und f wie oben angegeben, definiert sind, R<sup>101</sup> bis R<sup>108</sup> und R<sup>201</sup> und R<sup>202</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff, Methyl, Methoxy oder Sulfo stehen und D<sup>6</sup> bis D<sup>10</sup>, R<sup>31</sup> bis R<sup>20</sup>, m, n und Z<sup>3</sup> wie oben angegeben definiert sind.

10

Die erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen können als Präparation in fester oder in flüssiger (gelöster) Form vorliegen. In fester Form enthalten sie, so weit erforderlich, die bei wasserlöslichen und insbesondere faserreaktiven Farbstoffen üblichen Elektrolytsalze, wie Natriumchlorid, Kaliumchlorid und Natriumsulfat, 15 und können desweiteren die in Handelsfarbstoffen üblichen Hilfsmittel enthalten. wie Puffersubstanzen, die einen pH-Wert in wäßriger Lösung zwischen 3 und 7 einzustellen vermögen, wie Natriumacetat, Natriumcitrat, Natriumborat, Natriumhydrogencarbonat, Natriumdihydrogenphosphat und Dinatriumhydrogenphosphat, außerdem Färbehilfsmittel, Entstaubungsmittel und geringe Mengen an Sikkativen; falls sie in flüssiger, wäßriger Lösung 20 (einschließlich des Gehaltes von Verdickungsmitteln, wie sie bei Druckpasten üblich sind) vorliegen, können sie auch Substanzen enthalten, die die Haltbarkeit dieser Präparationen gewährleisten, wie beispielsweise schimmelverhütende Mittel.

25

In fester Form liegen die erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen im allgemeinen als elektrolytsalzhaltige Pulver oder Granulate (im nachfolgenden allgemein als Präparation bezeichnet) mit gegebenenfalls einem oder mehreren der

obengenannten Hilfsmittel vor. In den Präparationen ist die Farbstoffmischung zu 20 bis 90 Gew.-%, bezogen auf die enthaltene Präparation, enthalten. Die Puffersubstanzen liegen in der Regel in einer Gesamtmenge von bis zu 5 Gew.-%, bezogen auf die Präparation, vor.

5

10

30

Sofern die erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen in wäßriger Lösung vorliegen, so beträgt der Gesamtfarbstoffgehalt in diesen wäßrigen Lösungen bis zu etwa 50 Gew.-%, wie beispielsweise zwischen 5 und 50 Gew.-%, wobei der Elektrolytsalzgehalt in diesen wäßrigen Lösungen bevorzugt unterhalb 10 Gew.-%, bezogen auf die wäßrige Lösung, beträgt; die wäßrigen Lösungen (Flüssigpräparationen) können die erwähnten Puffersubstanzen in der Regel in einer Menge von bis zu 5 Gew.-%, bevorzugt bis zu 2 Gew.-%, enthalten.

Farbstoffe der allgemeinen Formel (I) sind zahlreich in der Literatur beschrieben 15 und beispielsweise aus der U.S.-Patentschrift 2 657 205 und aus der japanischen Patentanmeldungs-Veröffentlichung Sho-58-160 362 sowie aus der U.S.-Patentschrift 4 257 770 und der dort genannten Literatur bekannt und Farbstoffe der allgemeinen Formel (II) sind in DE 196 00 765 A1 beschrieben. Farbstoffe der allgemeinen Formel (III) sind ebenfalls zahlreich beschrieben und über Standardsynthesemethoden zugänglich. Farbstoffe der allgemeinen Formeln 20 (15) bis (18) werden teilweise während der Synthese von Farbstoffen der allgemeinen Formeln (I) und (II) gebildet und sind ebenfalls über Standardsynthesemethoden zugänglich. Farbstoffe der allgemeinen Formeln (15) und (16) werden üblicherweise als Nuancierkomponenten eingesetzt. Farbstoffe 25 der Formel (Ga)-(Gf) sind literaturbekannt und nach Standardverfahren zugänglich.

Die erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen lassen sich in an und für sich üblicher Verfahrensweise herstellen, wie durch mechanisches Vermischen der Einzelfarbstoffe, sei es in Form von deren Farbstoffpulvern oder -granulaten oder deren Syntheselösungen oder von wäßrigen Lösungen der Einzelfarbstoffe generell, welche noch übliche Hilfsmittel enthalten können oder durch dem

Fachmann geläufige Diazotierung und Kupplung geeigneter Mischungen von Diazo- und Kupplungskomponenten in den gewünschten Mengenverhältnissen.

Beispielsweise kann, wenn die Diazokomponenten mit den Gruppen  $D^1$ ,  $D^4$  und  $D^5$  gemäß den allgemeinen Formeln (I), (II) und (III) gleiche Bedeutung besitzen ( $D^1 = D^4 = D^5$ ), ein Amin der allgemeinen Formel (19)

worin D<sup>1</sup> wie oben angegeben definiert ist, in üblicher Weise diazotiert und die erhaltene Diazoniumverbindung anschließend mit einer wässrigen Lösung oder Suspension einer Mischung mit festgelegtem Verhältnis eines Monoazofarbstoffs gemäß der allgemeinen Formel (15), einem Monoazofarbstoff gemäß der allgemeinen Formel (17) und einer Kupplungskomponente der allgemeinen Formel (20)

worin T, R<sup>0</sup>, M, b, f und v wie oben angegeben definiert sind, umgesetzt werden.

Für den Fall, daß die Gruppen  $D^2$  und  $D^3$  sowie  $D^1$ ,  $D^4$  und  $D^5$  gemäß den allgemeinen Formein (I), (II) und (III) gleiche Bedeutung besitzen ( $D^2 = D^3$  und  $D^1 = D^4 = D^5$ ), kann die erfindungsgemäße Farbstoffmischung hergestellt werden, indem man ein Amin der allgemeinen Formei (21),

$$D^2 - NH_2$$
 (21),

worin D<sup>2</sup> wie oben angegeben definiert ist, in üblicher Weise diazotiert und auf eine Mischung der Kupplungskomponenten der allgemeinen Formeln (22) und (23)

25

20

15

5

$$MO_3S$$
 $OH$ 
 $NH_2$ 
 $MO_3S$ 
 $OH$ 
 $MO^*$ 
 $OH$ 
 $MO^*$ 
 $OH$ 
 $NH_2$ 
 $MO^*$ 
 $OH$ 
 $NH_2$ 
 $MO^*$ 
 $OH$ 
 $NH_2$ 
 $NH_$ 

worin M, R\* und R\*\* wie oben angegeben definiert sind, bei einem pH-Wert unterhalb von 3 in erster Stufe kuppelt, die erhaltene Reaktionsmischung mit einer weiteren Kupplungskomponente der allgemeinen Formel (20) versetzt und anschließend ein Amin der allgemeinen Formel (19) diazotiert und mit der erhaltenen Mischung der Monoazofarbstoffe der allgemeinen Formeln (15) und (17) sowie der Kupplungskomponente der allgemeinen Formel (20) kuppelt.

10

15

5

Alternativ kann die erfindungsgemäße Farbstoffmischung für den Fall, daß die Gruppen D¹ bis D⁵ gemäß den allgemeinen Formeln (I), (II) und (III) gleiche Bedeutung besitzen (D¹ = D² = D³ = D⁴ = D⁵), hergestellt werden, indem man ein Amin der allgemeinen Formel (19) in üblicher Weise diazotiert und auf eine Mischung mit festgelegtem Verhältnis der Kupplungskomponenten der allgemeinen Formeln (20), (22) und (23) zuerst bei einem pH-Wert unterhalb von 3 in erster Stufe zu einer Mischung der Monoazofarbstoffe der allgemeinen Formeln (15) und (17) sowie der Kupplungskomponente der allgemeinen Formel (20) kuppelt, und daran anschließend durch Erhöhung des pH-Wertes die Zweitkupplung zur Mischung der Farbstoffe der allgemeinen Formeln (I), (III) und (IIII) durchführt.

Die erfindungsgemäße Farbstoffmischung wird in an und für sich bekannter Weise durch Aussalzen beispielsweise mit Kochsalz oder Kaliumchlorid oder durch Sprühtrocknung bzw. Eindampfen isoliert.

25

20

Es können auch die bei der Synthese der Farbstoffe der allgemeinen Formel (I), (II) und (III) anfallenden Lösungen, ggf. nach Zusatz einer Puffersubstanz und ggf. nach Konzentrierung, direkt als Flüssigpräparationen der färberischen Verwendung zugeführt werden.

Farbstoffmischungen die neben 

G-Chloroethylsulfonyl oder 

Thiosulfatoethylsulfonyl oder 

S-Sulfatoethylsulfonyl-Gruppen auch

Vinylsulfonylgruppen als reaktive Reste haben, können nicht nur ausgehend von 
entsprechend substituierten Vinylsulfonyl-Anilinen oder Naphthylaminen 
synthetisiert werden, sondern auch durch Umsetzung einer Farbstoffmischung, 
worin Z für 

G-Chloroethyl, 

G-Thiosulfatoethyl, oder 

G-Sulfatoethyl steht, mit einer 
für den gewünschten Anteil erforderlichen Menge an Alkali und 

Überführung der 
genannten 

G-substituierten Ethylsulfonylgruppen in Vinylsulfonylgruppen erhalten 
werden. Diese 

Überführung erfolgt in einer dem Fachmann geläufigen Art und 

Weise.

5

10

25

30

Die erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen besitzen wertvolle anwendungstechnische Eigenschaften. Sie werden zum Färben oder Bedrucken von hydroxy- und/oder carbonamidgruppenhaltigen Materialien, beispielsweise in Form von Flächengebilden, wie Papier und Leder oder von Folien, wie beispielsweise aus Polyamid, oder in der Masse, wie beispielsweise von Polyamid und Polyurethan, insbesondere aber von diesen Materialien in Faserform verwendet. Auch können die bei der Synthese anfallenden Lösungen der erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen, gegebenenfalls nach Zusatz einer Puffersubstanz, gegebenenfalls auch nach Aufkonzentrieren oder Verdünnen, direkt als Flüssiapräparation der färberischen Verwendung zugeführt werden.

Die vorliegende Erfindung betrifft somit auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen zum Färben oder Bedrucken dieser Materialien bzw. Verfahren zum Färben oder Bedrucken solcher Materialien in an und für sich üblichen Verfahrensweisen, bei welchen man eine erfindungsgemäße Farbstoffmischung oder deren Einzelkomponenten (Farbstoffe) einzeln zusammen als Farbmittel einsetzt. Bevorzugt kommen die Materialien in Form von Fasermaterialien zur Anwendung, insbesondere in Form von Textilfasern, wie Geweben oder Garnen, wie in Form von Strängen oder Wickelkörgern.

Hydroxygruppenhaltige Materialien sind solche natürlichen oder synthetischen Ursprungs, wie beispielsweise Cellulosefasermaterialien oder deren Regeneratprodukte und Polyvinylalkohole. Cellulosefasermaterialien sind vorzugsweise Baumwolle, aber auch andere Pflanzenfasern, wie Leinen, Hanf, Jute und Ramiefasern; regenerierte Cellulosefasern sind beispielsweise Zellwolle und Viskosekunstseide sowie chemisch modifizierte Cellulosefasern, wie aminierte Cellulosefasern oder Fasern, wie sie beispielsweise in WO 96/37641 und WO 96/37642 sowie in EP-A-0 538 785 und EP-A-0 692 559 beschrieben sind.

10

5

Carbonamidgruppenhaltige Materialien sind beispielsweise synthetische und natürliche Polyamide und Polyurethane, insbesondere in Form von Fasern, beispielsweise Wolle und andere Tierhaare, Seide, Leder, Polyamid-6,6, Polyamid-11 und Polyamid-4.

15

Die erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen lassen sich auf den genannten Substraten, insbesondere auf den genannten Fasermaterialien, nach den für wasserlösliche, insbesondere nach den für faserreaktive Farbstoffe bekannten Anwendungstechniken applizieren und fixieren. So erhält man mit ihnen auf 20 Cellulosefasern nach den Ausziehverfahren sowohl aus kurzer als auch aus langer Flotte, beispielsweise im Verhältnis Ware zu Flotte von 1:5 bis 1:100. bevorzugt 1:6 bis 1:30, unter Verwendung von verschiedensten säurebindenden Mitteln und gegebenenfalls neutralen Salzen soweit erforderlich, wie Natriumchlorid oder Natriumsulfat, Färbungen mit sehr guten Farbausbeuten. 25 Man färbt bevorzugt in wäßrigem Bad bei Temperaturen zwischen 40 und 105°C, gegebenenfalls bei einer Temperatur bis zu 130°C unter Druck, bevorzugt jedoch bei 30 bis 95°C, insbesonder 45 bis 65°C und gegebenenfalls in Gegenwart von üblichen Färbereihilfsmitteln. Man kann dabei so vorgehen, daß man das Material in das warme Bad einbringt und dieses allmählich auf die gewünschte 30 Färbetemperatur erwärmt und den Färbeprozeß bei dieser Temperatur zu Ende führt. Die das Ausziehen der Farbstoffe beschleunigenden Neutralsalze können

dem Bade gewünschtenfalls auch erst nach Erreichen der eigentlichen Färbetemperatur zugesetzt werden.

10

15

20

25

abhängig.

Nach den Klotzverfahren werden auf Cellulosefasern ebenfalls ausgezeichnete Farbausbeuten und ein sehr guter Farbaufbau erhalten, wobei durch Verweilen bei Raumtemperatur oder erhöhter Temperatur, beispielsweise bis zu etwa 60°C, oder in kontinuierlicher Färbeweise, beispielsweise mittels eines Pad-Dry-Pad-Steam-Verfahrens, durch Dämpfen oder mit Trockenhitze in üblicher Weise fixiert werden kann.

Ebenfalls nach den üblichen Druckverfahren für Cellulosefasern, die einphasig, beispielsweise durch Bedrucken mit einer Natriumbicarbonat oder ein anderes säurebindendes Mittel enthaltenden Druckpaste und anschließendes Dämpfen bei 100 bis 103°C, oder zweiphasig, beispielsweise durch Bedrucken mit neutraler oder schwach saurer Druckfarbe und anschließendem Fixieren entweder durch Hindurchführen durch ein heißes elektrolythaltiges alkalisches Bad oder durch Überklotzen mit einer alkalischen elektrolythaltigen Klotzflotte und anschließendem Verweilen oder Dämpfen oder Behandlung mit Trockenhitze des alkalisch überklotzten Materials, durchgeführt werden können, erhält man farbstarke Drucke mit gutem Stand der Konturen und einem klaren Weißfond.

Bei der Fixierung mittels Trockenhitze nach den üblichen Thermofixierverfahren verwendet man Heißluft von 120 bis 200°C. Neben dem üblichen Wasserdampf von 101 bis 103°C lann auch überhitzter Dampf und Druckdampf von Temperaturen bis zu 160°C eingesetzt werden.

Die säurebindenden und die Fixierung der Farbstoffe der erfindungsgemäßen

30 Farbstoffmischungen auf den Cellulosefasern bewirkenden Mittel sind
beispielsweise wasserlösliche basische Salze der Alkalimetalle und ebenfalls
Erdalkalimetalle von anorganischen oder organischen Säuren oder Verbindungen,

die in der Hitze Alkali freisetzen, des weiteren Alkalisilicate. Insbesondere sind die Alkalimetallhydroxide und Alkalimetallsalze von schwachen bis mittelstarken anorganischen oder organischen Säuren zu nennen, wobei von den Alkaliverbindungen vorzugsweise die Natrium- und Kaliumverbindungen gemeint sind. Solche säurebindenden Mittel sind beispielsweise Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriumcarbonat, Natriumbicarbonat, Kaliumcarbonat, Natriumformiat, Natriumdihydrogenphosphat, Dinatriumhydrogenphosphat, Natriumtrichloracetat, Trinatriumphosphat oder Wasserglas oder Mischungen derselben, wie beispielsweise Mischungen aus Natronlauge und Wasserglas.

10

5

Die erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen zeichnen sich auf den Cellulosefasermaterialien bei Anwendung in den Färbe- und Druckverfahren durch eine hervorragende Farbstärke aus, die teilweise auch in Gegenwart keiner oder nur sehr geringer Alkali- oder Erdalkaliverbindungen erreicht werden kann. In diesen speziellen Fällen benötigt man beispielsweise für eine geringe Farbtiefe kein Elektrolytsalz, für eine mittlere Farbtiefe nicht mehr als 5g/l an Elektrolytsalz und für große Farbtiefen nicht mehr als 10 g/l an Elektrolytsalz.

Eine geringe Farbtiefe bezeichnet hierbei den Einsatz von 2 Gew-% Farbstoff bezogen auf das zu färbende Substrat, eine mittlere Farbtiefe bezeichnet den Einsatz von 2 bis 4 Gew-% Farbstoff bezogen auf das zu färbende Substrat und eine große Farbtiefe bezeichnet den Einsatz von 4 bis 10-Gew.- % Farbstoff bezogen auf das zu färbende Substrat.

Die mit den erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen erhältlichen Färbungen und 
25 Drucke besitzen klare Nuancen; insbesondere weisen die Färbungen und Drucke 
auf Cellulosefasermaterialien eine gute Lichtechtheit und insbesondere gute 
Naßechtheiten, wie Wasch-, Walk-, Wasser-, Seewasser-, Überfärbe- und saure 
sowie alkalische Schweißechtheiten, desweiteren eine gute Plissierechtheit, 
Bügelechtheit und Reibechtheit auf. Weiterhin zeigen die Cellulosefärbungen 
nach der üblichen Nachbehandlung durch Spülen zur Entfernung von nicht 
fixierten Farbstoffanteilen ausgezeichnete Naßechtheiten, zumal sich nicht

fixierte Farbstoffanteile wegen ihrer guten Kaltwasserlöslichkeit leicht auswaschen lassen.

Des weiteren können die erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen auch für das faserreaktive Färben von Wolle Verwendung finden. Auch läßt sich filzfrei oder filzarm ausgerüstete Wolle (vgl. beispielsweise H. Rath, Lehrbuch der Textilchemie, Springer-Verlag, 3. Auflage (1972), S. 295-299, insbesondere die Ausrüstung nach dem sogenannten Hercosett-Verfahren (S. 298); J. Soc. Dyers and Colorists 1972, 93-99, und 1975, 33-44) mit sehr guten Echtheitseigenschaften färben. Das Verfahren des Färbens auf Wolle erfolgt 10 hierbei in üblicher und bekannter Färbeweise aus saurem Milieu. So kann man beispielsweise dem Färbebad Essigsäure und/oder Ammoniumsulfat oder Essigsäure und Ammoniumacetat oder Natriumacetat zufügen, um den gewünschten pH-Wert zu erhalten. Um eine brauchbare Egalität der Färbung zu erreichen, empfiehlt sich ein Zusatz an üblichen Egalisierhilfsmitteln, wie 15 beispielsweise auf Basis eines Umsetzungsproduktes von Cyanurchlorid mit der dreifach molaren Menge einer Aminobenzolsulfonsäure und/oder einer Aminonaphthalinsulfonsäure oder auf Basis eines Umsetzungsproduktes von beispielsweise Stearylamin mit Ethylenoxid. So wird beispielsweise die erfindungsgemäße Farbstoffmischung bevorzugt zunächst aus saurem Färbebad 20 mit einem pH von etwa 3,5 bis 5,5 unter Kontrolle des pH-Wertes dem Ausziehprozeß unterworfen und der pH-Wert sodann, gegen Ende der Färbezeit, in den neutralen und gegebenenfalls schwach alkalischen Bereich bis zu einem pH-Wert von 8,5 verschoben, um besonders zur Erzielung von hohen Farbtiefen die volle reaktive Bindung zwischen den Farbstoffen der erfindungsgemäßen 25 Farbstoffmischungen und der Faser herbeizuführen. Gleichzeitig wird der nicht

Die hier beschriebene Verfahrensweise gilt auch zur Herstellung von Färbungen

30 auf Fasermaterialien aus anderen natürlichen Polyamiden oder aus synthetischen
Polyamiden und Polyurethanen. In der Regel wird das zu färbende Material bei
einer Temperatur von etwa 40°C in das Bad eingebracht, dort einige Zeit darin

reaktiv gebundene Farbstoffanteil abgelöst.

bewegt, das Färhebad dann auf den gewünschten schwach sauren, vorzugsweise schwach essigsauren, pH-Wert nachgestellt und die eigentliche Färbung bei einer Temperatur zwischen 60 und 98°C durchgeührt. Die Färbungen können aber auch bei Siedetemperatur oder in geschlossenen Färbeapparaturen bei Temperaturen bis zu 106°C ausgeführt werden. Da die Wasserlöslichkeit der erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen sehr gut ist, lassen sie sich auch mit Vortell bei üblichen kontinuierlichen Färbeverfahren einsetzen. Die Farbstärke der erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen ist sehr hoch.

10

Die erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen liefern auf den genannten Materialien, bevorzugt Fasermaterialien, marineblaue bis tiefschwarze Färbungen mit sehr guten Echtheitseigenschaften.

Die nachstehenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung. Die Teile sind Gewichtsteile, die Prozentangaben stellen Gewichtsprozente dar, sofern nicht anders vermerkt. Gewichtsteile beziehen sich zu Volumenteilen wie Kilogramm zu Liter. Die in den Beispielen formelmäßig beschriebenen Verbindungen sind in Form der Natriumsalze geschrieben, da sie im allgemeinen in Form ihrer Salze, vorzugsweise Natrium- oder Kaliumsalze, hergestellt und isoliert und in Form ihrer Salze zum Färben verwendet werden. Die in den nachfolgenden Beispielen, insbesondere Tabellenbeispielen, genannten Ausgangsverbindungen können in Form der freien Säure oder ebenso in Form ihrer Salze, vorzugsweise Alkalimetallsalze, wie Natrium- oder Kaliumsalze, in die Synthese eingesetzt werden.

## Beispiel 1

70 Teile eines elektrolythaltigen Farbstoffpulvers, das den marineblauen Disazofarbstoff der Formel (I-1)

in 75%-igem Anteil enthält, 18 Teile eines elektrolythaltigen Farbstoffpulvers, das den scharlachroten Disazofarbstoff der Formel (II-1)

in 70%-igem Anteil enthält und 12 Teile eines elektrolythaltigen Farbstoffpulvers, das den orangefarbenen Azofarbstoff der Formel (III-1)

10 in 75%-igem Anteil enthält, werden mechanisch miteinander gemischt.

5

Die resultierende, erfindungsgemäße Farbstoffmischung liefert unter den für Reaktivfarbstoffe üblichen Färbebedingungen, beispielsweise auf Baumwolle, tiefschwarze Färbungen und Drucke. 38

#### Beispiel 2

75 Teile eines elektrolythaltigen Farbstoffpulvers, das den marineblauen Disazofarbstoff der Formel (I-1) in 70%-igem Anteil enthält, 15 Teile eines elektrolythaltigen Farbstoffpulvers, das den scharlachroten Disazofarbstoff der Formel (II-2)

in 75%-igem Anteil enthält und 10 Teile eines elektrolythaltigen Farbstoffpulvers, das den orangefarbenen Azofarbstoff der Formel (III-1) in 80%-igem Anteil enthält, werden in 700 Teilen Wasser gelöst und die erhaltene Farbstofflösung auf pH 5,5-6,5 eingestellt. Durch Eindampfen dieser Farbstofflösung erhält man eine Farbstoffmischung, die auf Baumwolle unter den für Reaktivfarbstoffe üblichen Färbebedingungen tiefschwarze Färbungen und Drucke liefert.

# Beispiel 3

10

15

20

580 Teile 4-(ß-Sulfatoethylsulfonyl)-anilin werden in 1400 Teilen Eiswasser und 371 Teilen 30%-iger Salzsäure suspendiert und durch Zutropfen von 357 Teilen 40%-iger Natriumnitritlösung diazotiert. Nach Entfernung des Nitritüberschusses mit Amidosulfonsäure gibt man hierzu 210 Teile 1-Amino-8-hydroxy-naphthalin-3,6-disulfonsäure und 67 Teile 4-Hydroxy-7-(sulfomethyl-amino)-naphthalin-2-sulfonsäure, die durch Umsetzung von 48 Teilen 7-Amino-4-hydroxy-naphthalin-2-sulfonsäure mit 32 Teilen Formaldehydnatriumbisulfit in wässrigem Medium bei

pH 5,5 - 6 und 45 °C hergestellt wurde, und kuppelt zunächst in erster Stufe bei pH 1 bis 1,5 unterhalb 20 °C zu einer Mischung von zwei Monoazofarbstoffen gemäß den Formeln (15-1) und (17-1). Der angegebene pH-Bereich wird dabei durch Zusatz von festem Natriumhydrogencarbonat eingestellt und während der Kupplungsreaktion gehalten.

Nach beendeter erster Kupplung setzt man zu dieser Mischung 76 Teile 7-Acetylamino-4-hydroxy-naphthalin-2-sulfonsäure zu und stellt unterhalb 25°C mit Natriumcarbonat pH 5,5 – 6,5 ein. Die nach beendeter zweiter

10 Kupplungsreaktion entstandene 65 : 20 : 15 - Mischung der drei Azofarbstoffe (I-1), (II-1) und (III-2) wird durch Sprühtrocknung isoliert.

Alternativ kann die erhaltene Farbstofflösung auch durch Zusatz eines Phosphat-Puffers bei pH 5,5 – 6 gepuffert und durch weitere Verdünnung bzw.

15 Konzentration als Flüssigmarke bestimmter Stärke eingestellt werden.
Die erhaltene, erfindungsgemäße Farbstoffmischung f\u00e4rbt Baumwolle in schwarzen T\u00f6nen.

Beispiel 4

5

515 Teile 4-(ß-Sulfatoethylsulfonyl)-anilin werden in 1200 Tellen Eiswasser und 330 Teilen 30%-iger Salzsäure suspendiert und durch Zutropfen von 318 Teilen 40%-iger Natriumnitritlösung diazotiert. Nach Entfernung des Nitritüberschusses mit Amidosulfonsäure gibt man hierzu 210 Teile 1-Amino-8-hydroxy-naphthalin-3,6-disulfonsäure und kuppelt in erster Stufe bei pH 1 bis 1,5 unterhalb 20°C zu einem roten Monoazofarbstoff der Formel (15-1). Der angegebene pH-Bereich wird dabei durch Zusatz von festem Natriumhydrogencarbonat eingestellt und während der Kupplungsreaktion gehalten.

Nach beendeter erster Kupplung setzt man dem Reaktionsgemisch 76 Teile 610 Acetylamino-4-hydroxy-naphthalin-2-sulfonsäure sowie eine wässrige Lösung von 143 Teilen des scharlachroten Monoazofarbstoffs der Formel (17-2),

die durch Diazotierung von 65 Teilen 2-Amino-5-(ß-sulfatoethylsulfonyl)benzolsulfonsäure mit 31,5 Teilen 40%-iger Natriumnitritlösung in saurem

Medium und anschließender Kupplung auf 60 Teile 4-Hydroxy-7-(sulfomethylamino)-naphthalin-2-sulfonsäure bei pH 1 – 2 erhalten wurde, hinzu.

Anschließend wird unterhalb 25°C mit Natriumcarbonat pH 5,5 – 6,5 eingestellt
und die nach beendeter Kupplungsreaktion entstandene 65: 20: 15 - Mischung
der drei Farbstoffe (I-1), (II-2) und (III-3) durch Eindampfen im Vakuum bzw.

Die erhaltene, erfindungsgemäße Farbstoffmischung färbt Baumwolle in schwarzen Tönen.

Beispiel 5

5

10

15

20

a) 230 Teile 4-(ß-Sulfatoethylsulfonyl)-anilin werden in 550 Teilen Eiswasser und 148 Teilen 30%-iger Salzsäure suspendiert und durch Zutropfen von 142 Teilen 40%-iger Natriumnitritlösung diazotiert. Nach Entfernung des Nitritüberschusses mit Amidosulfonsäure gibt man hierzu 187 Teile 1-Amino-8-hydroxy-naphthalin-3,6-disulfonsäure und 64 Teile 4-Hydroxy-7-(sulfomethyl-amino)-naphthalin-2-sulfonsäure, die wie in Beispiel 3 angegeben, hergestellt wurden, und kuppelt in erster Stufe bei pH 1 bis 1,5 unterhalb 20°C zu einer Mischung der zwei Monoazofarbstoffe gemäß den Formeln (15-1) und (17-1). Der angegebene pH-Bereich wird dabei durch Zusatz von festem Natriumhydrogencarbonat eingestellt und während der Kupplungsreaktion gehalten. Nach beendeter erster Kupplungsreaktion werden zu dieser Mischung 120 Teile eines Kupplers der Formel (20-1) zugesetzt.

b) In einem zweiten, separaten Reaktionsgefäß werden 316 Teile 2-Methoxy-5-(ß-sulfatoethylsulfonyl)-anilin in 950 Teilen Eiswasser und 183 Teilen 30%-iger Salzsäure suspendiert und durch Zutropfen von 177 Teilen 40%-iger

Natriumnitritlösung diazotiert. Anschließend wird der Nitritüberschuß mit Amidosulfonsäurelösung entfernt und die erhaltene Diazo-Suspension zur Kuppler-Mischung aus a) gepumpt.

Dann wird unterhalb 25°C mit Natriumcarbonat pH 5,5 - 6,5 eingestellt und die nach beendeter zweiter Kupplungsreaktion entstandene 60 : 20 : 20 - Mischung der drei Farbstoffe (I-2), (II-3) und (III-4) durch Eindampfen im Vakuum bzw. durch Sprühtrocknung isoliert.

Die erhaltene, erfindungsgemäße Farbstoffmischung färbt Baumwolle in schwarzen Tönen.

#### Beispiel 6

10

20

5.

a) 351 Teile 4-(ß-Sulfatoethylsulfonyl)-anilin werden in 850 Teilen Eiswasser und 225 Teilen 30%-iger Salzsäure suspendiert und durch Zutropfen von 216 Teilen 15 40%-iger Natriumnitritlösung diazotiert. Hierzu gibt man 319 Teile 1-Amino-8hydroxy-naphthalin-3,6-disulfonsäure und 83 Teile 4-Hydroxy-7-(sulfomethylamino)-naphthalin-2-sulfonsäure, die wie in Beispiel 3 angegeben, hergestellt wurden, und kuppelt in erster Stufe bei pH 1 bis 1,5 unterhalb 20°C zu einer Mischung der beiden Monoazofarbstoffe gemäß den Formeln (15-1) und (17-1). Der angegebene pH-Bereich wird dabei durch Zusatz von festem Natriumhydrogencarbonat eingestellt und während der Kupplungsreaktion gehalten.

b) In einem zweiten, separaten Reaktionsgefäß werden 427 Teile 2,5-Dimethoxy-4-(ß-sulfatoethylsulfonyl)-anilin in 1200 Teilen Eiswasser und 226 Teilen 30%iger Salzsäure suspendiert und durch Zutropfen von 217 Teilen 40%-iger

Natriumnitritlösung diazotiert. Anschließend wird der Nitritüberschuß mit Amidosulfonsäurelösung entfernt und die erhaltene Diazo-Suspension nach beendeter erster Kupplung zur Lösung der beiden Monoazofarbstoffe aus a) gepumpt.

Dann wird unterhalb 25°C rit Natriumcarbonat pH 5 – 6 eingestellt und die nach beendeter zweiter Kupplungsreaktion erhaltene Farbstofflösung mit 250 Tellen eines orangefarbenen Farbstoffs der Formel (III-5) versetzt. Die so entstandene 67: 17: 16 - Mischung der drei Azofarbstoffe (I-3), (II-4) und (III-5) kann durch Eindampfen im Vakuum bzw. durch Sprühtrocknung isoliert werden.

15 Die so erhaltene, erfindungsgemäße Farbstoffmischung f\u00e4rbt Baumwolle in schwarzen T\u00f6nen.

#### Beispiel 7

20 50 Teile eines elektrolythaltigen Farbstoffpulvers, das den grünstichig marineblauen Disazofarbstoff der Formel (I-4)

in 70%-igem Anteil enthält, 25 Teile eines elektrolythaltigen Farbstoffpulvers, das den marineblauen Disazofarbstoff der Formel (I-1) in 75%-igem Anteil enthält, 20 Teile eines elektrolythaltigen Farbstoffpulvers, das den scharlachroten Disazofarbstoff der Formel (II-2) in ebenfalls 75%-igem Anteil enthält und 5 Teile eines elektrolythaltigen Farbstoffpulvers, das den orangefarbenen Azofarbstoff der Formel (III-1) in 80%-igem Anteil enthält werden in 500 Teilen Wasser gelöst und die erhaltene Farbstofflösung auf pH 5,5-6,5 eingestellt und mit

10 Phosphatpuffer gepuffert. Durch Eindampfen dieser Lösung erhält man eine Farbstoffmischung, die auf Baumwolle unter den für Reaktivfarbstoffe üblichen Färbebedingungen tiefschwarze Färbungen und Drucke liefert.

## 15 Beispiel 8

20

65 Teile eines elektrolythaltigen Farbstoffpulvers, das den grünstichig marineblauen Disazofarbstoff der Formel (I-5)

in 70%-igem Anteil enthält, 20 Teile eines elektrolythaltigen Farbstoffpulvers, das den scharlachroten Disazofarbstoff der Formel (II-5)

in 75%-igem Anteil enthält und 15 Teile eines elektrolythaltigen Farbstoffpulvers, das den scharlachroten Azofarbstoff der Formel (III-6)

in 65%-igem Anteil enthält, werden wie in Beispiel 1 oder 2 beschrieben, miteinander gemischt.

Die resultierende, erfindungsgemäße Farbstoffmischung färbt Baumwolle in schwarzen Tönen.

### Beispiel 9

70 Teile eines elektrolythaltigen Farbstoffpulvers, das den marineblauen Disazofarbstoff der Formel (I-6)

in 70%-igem Anteil enthält, 18 Teile eines elektrolythaltigen Farbstoffpulvers, das den scharlachroten Disazofarbstoff der Formel (II-1) in 75%-igem Anteil

15

5

enthält und 12 Teile eines elektrolythaltigen Farbstoffpulvers, das den orangefarbenen Azofarbstoff der Formel (III-1) in 70%-igem Anteil enthält, werden wie in Beispiel 1 oder 2 beschrieben miteinander gemischt.

5 Die resultierende, erfindungsgemäße Farbstoffmischung liefert unter den für Reaktivfarbstoffe üblichen F\u00e4rbebedingungen sowie mit gegen\u00fcber dem Standardverfahren reduzierter Salzmenge, beispielsweise auf Baumwolle, tiefschwarze F\u00e4rbungen.

10 Beispiel 10

15

Eine in Anlehnung zur in Beispiel 4 beschriebenen Verfahrensweise hergestellte binäre Mischung von 680 Teilen des marineblauen Disazofarbstoffs der Formel (I-7) und 150 Teilen des scharlachroten Disazofarbstoffs der Formel (II-6) wird mit 170 Teilen des orangefarbenen Disazofarbstoffs der Formel (III-7) versetzt, auf einen pH-Wert von 5,5 – 6,5 eingestellt und durch Eindampfen der wässrigen Lösung isoliert. Die resultierende, erfindungsgemäße Farbstoffmischung färbt Baumwolle in schwarzen Tönen.

Beispiele 11 bis 448

Die nachfolgenden Tabellenbeispiele beschreiben weitere erfindungsgemäße Mischungen der Farbstoffe der allgemeinen Formeln (I) – (III), die jeweils in Form der Natriumsalze angeführt sind. Die Mischungsverhältnisse sind in Gewichtsprozent angegeben. Die Farbstoffmischungen liefem nach den für Reaktivfarbstoffen üblichen Färbemethoden, beispielsweise auf Baumwolle, graue bis tiefschwarze Färbungen.

Farbstoff-Mischungen gemäß Beispiel 1 oder 2

_			_		_					_		_		
Verhältnis	(11):(111)	65:20:15	68:20:12	67:20:13	65:21:14	65 : 22 : 13	64:18:18	65:15:20	65:17:18	67:20:13	65:20:15	65:17:18	66:20:14	65:20:15
Farbstoff nach Formel (III)		(III-4)	(9-111)	(III-2)	(III4)	(9-111)	(11-7)	(III-1)	(III-2)	(8-111)	(III-4)	(9-111)	(111-7)	(III-1)
Farbstoff nach allg. Formel (II)		(11-1)	(II-1)	(II-2)	(II-2)	(II-2)	(II-2)	(9-11)	(9-11)	(9-11)	(9-11)	(9-11)	(9-11)	and the second s
Beispiel   Farbstoff nach allg. Formel (I)   Farbsto		(1-1)	( -1)	(1-1)	(1-1)	( -1)	(1-1)	(1-1)	(1-1)	(1-1)	(1-1)	(1-1)	(1-1)	(1-1)
Beispiel		11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23

Verhältnis (I):(II):(III)	70:20:10	70 : 18 : 12	68:22:10	65 : 20 : 15
Farbstoff nach Formel (III)	(e-pi)	(III-2)	(ora)	(III-2)
Farbstoff nach allg. Formel (II)	and the state of t	order order		to the second se
Beispiel   Farbstoff nach allg. Formel (I)	(f-1)	(4-2)	(1-2)	(1-2)
Beispiel	24	25	26	27

	we	03/080739	50		PCT/EP03/0283
Verhältnis	(1):(11):(11)	68:20:12	68 : 18 : 14	60:22:18	72:18:10
Farbstoff nach Formel (III)		(III-1)	(0:all)	(1)-iii)	(III-1)
Farbstoff nach allg. Formel (II)		ario Con to so			and the state of t
Beispiel   Farbstoff nach allg. Formel (I)		(1-2)	(1-1)	(1-1)	(1-1)
Beispiel		28	29	oe	۳.

		31		
Verhältnis (I):(II):(III)	70:15:15	70:20:10	67:22:11	88
Farbstoff nach Formel (III)	(III-4)	( <i>L</i> -III)	(3  -5)	(!II-3)
Farbstoff nach allg. Formel (II)	A CONTON	area to a	To atom the state of the state	To House Seed
Beispiel Farbstoff nach allg. Formel (I)	(1-2)	(1-1)	(1-1)	(1-2)
Beispiel	32	33	34 4	33

Verhältnis	(11):(11):(11)	66:22:12	67 : 22 : 11	65:20:15	66:18:16
Farbstoff nach Formel (III)		(III-1)	(III-1)	(III-4) e	D Control Cont
Farbstoff nach allg. Formel (II)		efect.	erics Com (Leaf	To the state of th	WOOD STORY S
Beispiel   Farbstoff nach allg. Formel (I)		(1-1)	(1-2)	(1-1)	(1-1)
Beispiel		36	37	888	6 6

Verhältnis (I):(II):(III)	67:22:11	66 : 22 : 13	68:20:12	65 : 20 : 15
Farbstoff nach Formel (III)	(III-1)	(65.18)	(III-1)	(III-2)
Farbstoff nach allg. Formel (II)	erice to the seal	erica to	erice (1) treat	Service Code
Beispiel Farbstoff nach allg. Formel (I)	(1-1)	(1-1)	(1-1)	(1-1)
Beispiel	40	41	42	ε <sub>8</sub>

			34	
Verhältnis (I):(II)	70 : 20 : 10	67 : 20 : 13	69:20:11	64:20:16
Farbstoff nach Formel (III)	(II-5)	(III-4)	(III-1)	(III-10)
Farbstoff nach allg. Formel (II)	100 Common months	To of the last	*SO OF SO	TO THE LESS OF THE
Beispiel   Farbstoff nach allg. Formel (I)	(1-2)	(1-2)	(1-1)	(1-1)
Beispiel	44	45	94	47

	wo	03/080739		55	PC*
Verhältnis	(111):(111)	65:18:17	67 : 22 : 11	68:21:11	68 : 20 : 12
Farbstoff nach Formel (III)		(III-11)	(8-11)	(III-1)	(III-2)
Farbstoff nach allg. Formel (II)		WCGC COM GEO OF COME	the street of th	succession from the succession for the succession f	artical Control Contro
Beispiel   Farbstoff nach allg. Formel (I)		(1-1)	(1-1)	(1-1)	(1-1)
Beispiel		48	64	20	12

03/080/39

Verhältnis (I):(II)	70:18:12	70:15:15	65:20:15
Farbstoff nach Formel (III)	(II-1)	(III-1)	(III-12)
Farbstoff nach allg. Formel (II)	and of the local state of the lo	with the state of	alcon (con con con con con con con con con con
Beispiel Farbstoff nach allg. Formel (I)	(1-2)	(1-1)	(1-1)
Beispiel	52	က	54

Verhältnis (I):(II):	64:18:18	75 : 10 : 15	70:15:15
Farbstoff nach Formel (III)	(III-11)	(III-1)	(III-2)
Farbstoff nach allg. Formel (II)	artor (see	and of the second secon	area to a
Beispiel Farbstoff nach allg. Formel (I)	(1-2)	(4-2)	(1-1)
Beispiel	55 50	56 6	D C

Verhältnis	(I):(II):(III)	66:23:12	64:24:12	65 : 20 : 15	64:22:14
Farbstoff nach Formel (III)		(III-10)	(III-8)	(III-1)	(II-I)
Farbstoff nach allg. Formel (II)		artor to a roop	and the second s	Control of	arton land
Beispiel   Farbstoff nach allg. Formel (I)		(1-1)	(4-2)	(1-1)	(1-1)
Beispiel		200	20	09	61

			39		
Verhältnis (I):(II):(III)	60:20:20	66:22:13	66:20:15	69:20:11	65:18:17
Farbstoff nach Formel (III)	(11-6)	(1-11)	(1-1-10) (1-10) (1-10) (1-1-10) (1-10	(III-1)	(III-2)
Farbstoff nach allg. Formel (II)	area and a second	uroz la constitución de la const	atorio con trail	effort to the state of the stat	(II-1)
Beispiel Farbstoff nach allg. Formel (I)	(1-1)	(1-1)	(1-1)	(1-1)	(1-2)
Beispiel	62	63	64	95	99

	wo	03/0	8073	9						6	0						P	CT/E	P03/0	)2836
Verhältnis	(II):(III)	65:20:15	67:20:13	68:20:12	65:22:13	66:20:14	64:20:16	69:20:11	60:25:15	60:25:15	64:20:16	65:18:17	65:20:15	70:20:10	66:20:14	67:20:13	72:18:10	64:22:14	68:20:12	65:22:13
Farbstoff nach Formel (III)		(III-1)	(III-1)	(111-7)	(III-13)	(III-1)	(III4)	(III-10)	(III-1)	(9-III)	(111-1)	(111-2)	(III-1)	(III-1)	(111-7)	(III-14)	(111-5)	(8-111)	(111-7)	(111-8)
Farbstoff nach allg. Formel (II)		(II-2)	(11-7)	(II-22)	(II-24)	(II-26)	(II-34)	(II-44)	(II-45)	(II-46)	(II-48)	(11-1)	(II-2)	(11-5)	(9-11)	(11-7)	(6-11)	(II-16)	(II-22)	(II-24)
Beispiel Farbstoff nach allg. Formel (I)		(1-2)	(I-2)	(I-2)	(1-2)	(1-2)	(1-2)	(1-2)	(1-2)	(1-2)	(1-2)	(-3)	(1-3)	(1-3)	(1-3)	(1-3)	(-3)	(1-3)	(1-3)	([-3)
Beispiel		67	89	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85

	we	03/0	08073	39						6	1						P	CT/E	P03/0	)2836
Verhältnis	(111):(111)	66:20:14	64:20:16	72:18:10	70:20:10	69:20:11	60:25:15	60:25:15	64:20:16	65:18:17	63:21:16	70:20:10	66:20:14	67:20:13	72:18:10	64:22:14	68:20:12	65:22:13	66:20:14	64:20:16
Farbstoff nach Formel (III)		(III-1)	(111-4)	(6-111)	(III-1)	(III-10)	(III-13)	(9-111)	(III-1)	(III-2)	((  -7)	(III-1)	(111-7)	(III-14)	(3-111)	(8-111)	(111-7)	(8-111)	(III-1)	(III-4)
Farbstoff nach allg. Formel (II)		(11-26)	(II-34)	(98-11)	(II-37)	(11-44)	(II-45)	(11-46)	(II-48)	(II-1)	(II-2)	(11-5)	(9-11)	(1-1)	(6-11)	(11-16)	(II-22)	(II-24)	(II-26)	(II-34)
Beispiel Farbstoff nach allg. Formel (I)		(1-3)	(1-3)	(1-3)	(1-3)	(6-3)	(E-J)	(1-3)	(1-3)	(1-4)	(1-4)	(1-4)	(1-4)	(1-4)	(1-4)	(1-4)	(1-4)	(1-4)	(1-4)	(1-4)
Beispiel		98	87	88	68	06	91	92	93	94	96	96	97	98	66	100	101	102	103	104

	WC	03/0	8073	9						6	2						P	CT/E	P03/0	)2836
Verhältnis	(1):(11):(11)	72:18:10	70:20:10	59:20:11	60:25:15	60:25:15	64:20:16	65:18:17	65:20:15	70:20:10	66:20:14	67:20:13	72:18:10	64:22:14	68:20:12	65:22:13	66:20:14	64:20:16	72:18:10	70:20:10
Farbstoff nach Formel (III)		(6-III)	(III-1)	(III-10)	(III-13)	(9-111)	(III-1)	(III-2)	(III-1)	(III-1)	(2-111)	(III-14)	(111-5)	(111-8)	(111-7)	(8-111)	(11-1)	(III-4)	(6-111)	(III-1)
Farbstoff nach allg. Formel (II)		(11-36)	(11-37)	(11-44)	(II-45)	(II-46)	(II-48)	(II-1)	(II-2)	(II-5)	(9-11)	(11-7)	(6-11)	(II-16)	(II-22)	(II-24)	(II-26)	(II-34)	(II-36)	(II-37)
Beispiel   Farbstoff nach allg. Formel (I)		(1-4)	(1-4)	(1-4)	(1-4)	(1-4)	(1-4)	(1-5)	(1-5)	(1-5)	(9-1)	(9-1)	(9-1)	(9-1)	(9-1)	(1-5)	(1-5)	(9-1)	(1-5)	(9-1)
Beispiel		105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118	119	120	121	122	123

	wo	03/0	8073	9						6	3						P	CT/E	P03/0	2836
Verhältnis	(11):(11):(11)	69:20:11	60:25:15	60:25:15	64:20:16	65:18:17	65:20:15	70:20:10	66:20:14	67:20:13	72:18:10	65:22:13	64:22:14	68:20:12	65:22:13	66:20:14	64:20:16	72:18:10	70:20:10	66:21:13
Farbstoff nach Formel (III)		(III-10)	(III-13)	(9-111)	(III-1)	(III-2)	(111-1)	(III-1)	(2-10)	(III-14)	(3-111)	(III-1)	(8-111)	(111-7)	(8-111)	(111-1)	(111-4)	(6-   )	(III-1)	(3-111)
Farbstoff nach allg. Formel (II)		(II-44)	(11-45)	(!1-46)	(II-48)	(II-1)	(II-2)	(9-11)	(9-11)	(2-11)	(6-11)	(11-12)	(11-16)	(II-22)	(II-24)	(11-26)	(II-34)	(98-11)	(II-37)	(II-40)
Beispiel Farbstoff nach allg. Formel (I)		(1-5)	(1-5)	(1-5)	(-5)	(9-1)	(9-1)	(9-1)	(9-1)	(9-1)	(9-1)	(9-1)	(9-1)	(9-1)	(9-1)	(9-1)	(9-1)	(9-1)	(9-1)	(9-1)
Beispiel		124	125	126	127	128	129	130	131	132	133	134	135	136	137	138	139	140	141	142

	05/0	0070							64				_			_			
Verhältnis (I):(II):(III)	65:18:17	69:20:11	60:25:15	60:25:15	64:20:16	65:18:17	65:20:15	70:20:10	65:20:15	67:20:13	72:18:10	64:22:14	68:20:12	65:22:13	66:20:14	64:20:16	72:18:10	70:20:10	62:22:16
Farbstoff nach Formel (III)	(III-1)	(III-10)	(III-13)	(9-111)	(III-1)	(III-2)	(III-1)	(III-1)	(8-111)	(III-14)	(3-111)	(8-111)	(2-111)	(8-111)	(III-1)	(1114)	(6-111)	(III-1)	(III-12)
Farbstoff nach allg. Formel (II)	(II-41)	(II-44)	(II-45)	(II-46)	(11-48)	(II-1)	(II-2)	(9-11)	(9-11)	(11-7)	(6-11)	(11-16)	(II-22)	(II-24)	(II-26)	(II-34)	(98-11)	(II-37)	(II-42)
Beispiel Farbstoff nach allg. Formel (I)	(9-1)	(9-1)	(9-1)	(9-1)	(9-1)	(1-7)	(1-7)	(2-1)	(1-1)	(2-1)	(1-7)	(1-1)	(1-7)	(1-7)	(1-1)	(1-7)	(1-7)	(1-1)	(1-7)
Beispiel	143	144	145	146	147	148	149	150	151	152	153	154	155	156	157	158	159	160	161

								65									<u>.                                    </u>
Verhältnis	(1):(11):(111)	69:20:11	60:25:15	60:25:15	64:20:16	65:18:17	65:20:15	66:20:14	67:20:13	68:20:12	65:22:13	66:20:14	64:20:16	69:20:11	60:25:15	60:25:15	64:20:16
Farbstoff nach Formel (III)		(111-10)	(III-13)	(9-111)	(III-1)	(III-2)	(III-1)	(111-7)	(III-14)	(11-1)	(8-111)	(III-1)	(111-4)	(III-10)	(III-13)	(9-111)	(III-1)
Farbstoff nach allg. Formel (II)		(11-44)	(II-45)	(11-45)	(11-48)	(II-1)	(II-2)	(9-11)	(1-7)	(II-22)	(II-24)	(II-26)	(II-34)	(11-44)	(II-45)	(11-46)	(II-48)
Beispiel   Farbstoff nach allg. Formel (I)		(1-7)	(1-7)	(1-7)	(1-7)	setop seton	(1-8)	(1-8)	(1-8)	(1-8)	(8-1)	(8-1)	(8-1)	(8-1)	(8-1)	(1-8)	. (8-1)
Beispiel		162	163	164	165	166	167	168	169	170	171	172	173	174	175	176	177

									Γ							Ī	
Verhältnis	(11):(11):(11)	65:18:17	65:20:15	70:20:10	66:20:14	67:20:13	72:18:10	64:22:14	68:20:12	65:22:13	66:20:14	64:20:16	72:18:10	70:20:10	69:20:11	60:25:15	60:25:15
Farbstoff nach Formel (III)		(III-2)	(III-1)	(III-1)	(111-7)	(III-14)	(9-111)	(8-111)	(III-7)	(8-111)	(III-1)	(III-4)	(6-111)	(III-1)	(III-10)	(III-13)	(9-111)
Farbstoff nach allg. Formel (II)		(II-1)	(II-2)	(9-11)	(9-11)	(II-7)	(6-11)	(1-16)	(11-22)	(11-24)	(11-26)	(II-34)	(II-36)	(II-37)	(II-44)	(II-45)	(11-46)
Beispiel   Farbstoff nach allg. Formel (I)		winds to the state of the state	(6-1)	(6-1)	(6-1)	(6-1)	(6-1)	(6-1)	(6-1)	(6-1)	(6-1)	(6-1)	(6-1)	(6-1)	(6-1)	(6-1)	(6-1)
Beispiel		178	179	180	181	182	183	184	185	186	187	188	189	190	191	192	193

_		_					_	_				_				
Verhältnis	(1):(11):(11)	64:20:16	65:18:17	65:20:15	66:20:14	67:20:13	68:20:12	65:22:13	66:20:14	64:20:16	69:20:11	60:25:15	60:25:15	64:20:16	65:18:17	
Farbstoff nach Formel (III)		(III-1)	(III-2)	(III-1)	(11-1)	(III-14)	(111-7)	(8-111)	(III-1)	(III4)	(III-10)	(III-13)	(9-111)	(III-1)	(III-2)	
Farbstoff nach alig. Formel (II)		(II-48)	(II-1)	(II-2)	(9-11)	(1-7)	(II-22)	(II-24)	(11-26)	(11-34)	(11-44)	(II-45)	(II-46)	(11-48)	(II-1)	
Beispiel   Farbstoff nach allg. Formel (I)		(6-1)	nform	(1-10)	(1-10)	(1-10)	(1-10)	(1-10)	(1-10)	(1-10)	(1-10)	(1-10)	(1-10)	(1-10)	Habyan Cocossa Or Na. M. Oscopia	NISO, SOAM
Beispiel		194	195	196	197	198	199	200	201	202	203	204	205	206	207	

		T-		т-	Т	Т	Т	Т	1	T 00	<u></u>	т —	т -	_	т	т —	_
Verhältnis	(11):(11)	65:20:15	70:20:10	66:20:14	67:20:13	72:18:10	64:22:14	68:20:12	65:22:13	66:20:14	64:20:16	72:18:10	70 : 20 : 10	69:20:11	60:25:15	60:25:15	64:20:16
Farbstoff nach Formel (III)		(III-1)	(III-1)	(1-11)	(III-14)	(3-111)	(8-111)	(111-7)	(8-111)	(III-1)	(1114)	(6-111)	(III-1)	(III-10)	(III-13)	(9-111)	(   -1)
Farbstoff nach allg. Formel (II)		(II-2)	(II-5)	(9-11)	(11-7)	(6-11)	(II-16)	(II-22)	(II-24)	(11-26)	(II-34)	(11-36)	(11-37)	(11-44)	(II-45)	(11-46)	(II-48)
Beispiel   Farbstoff nach allg. Formel (I)		(1-11)	(1-11)	(1-11)	(1-11)	(1-11)	(1-11)	(1-11)	(1-11)	(1-11)	(1-11)	(1-11)	(1-11)	(1-11)	( -11)	(1-11)	(1-11)
Beispiel		208	209	210	211	212	213	214	215	216	217	218	219	220	221	222	223

_			Τ		Τ		Γ	69		Γ		l		_			
Verhältnis	(III):(III):(III)	65 : 18 : 17	65:20:15	70:20:10	66:20:14	67:20:13	72:18:10	64:22:14	68:20:12	65:22:13	66:20:14	64:20:16	72:18:10	70:20:10	69:20:11	60:25:15	60:25:15
Farbstoff nach Formel (III)		(III-2)	(III-1)	(III-1)	(11-1)	(III-14)	(11-5)	(8-111)	(11-7)	(8-111)	(III-1)	(III-4)	(6-111)	(III-1)	(111-10)	(111-13)	(9-111)
Farbstoff nach allg. Formel (II)		(l-1)	(II-2)	(1-5)	(9-11)	(1-1)	(6-11)	(II-16)	(11-22)	(II-24)	(11-26)		(11-36)	(II-37)	(11-44)	(II-45)	(11-46)
Beispiel Farbstoff nach allg. Formel (I)		erioso, to the state of the sta	(1-12)	(1-12)	(1-12)	(1-12)	(1-12)	(1-12)	(1-12)	(1-12)	(1-12)		(I-12)	(1-12)	(1-12)	(I-12)	(1-12)
Beispiel		224	225	226	227	228	229	230	231	232	233	234	235	236	237	238	239

_						_											
Verhältnis	(11):(111)	64:20:16	65:18:17	65:20:15	70 : 20 : 10	66:20:14	67:20:13	72:18:10	64:22:14	68:20:12	65:22:13	66:20:14	64:20:16	72:18:10	70:20:10	69:20:11	60:25:15
Farbstoff nach Formel (III)		(III-1)	(III-2)	(III-1)	(III-1)	(11-7)	(III-14)	(3-111)	(8-111)	(   -7)	(111-8)	(   -1)	(III-4)	(6-111)	(III-1)	(III-10)	(III-13)
Farbstoff nach allg. Formel (II)		(11-48)	(II-1)	(II-2)	(11-5)	(9-11)	(1-7)	(6-11)	(11-16)	(II-22)	(II-24)	(11-26)	(11-34)	(11-36)	(II-37)	(II-44)	(II-45)
Beispiel   Farbstoff nach allg. Formel (I)		(1-12)	Section 1970 1970 1970 1970 1970 1970 1970 1970	(1-13)	(1-13)	(1-13)	(1-13)	(1-13)	(1-13)	(1-13)	(1-13)	(1-13)	(1-13)	(1-13)	(1-13)	(1-13)	(1-13)
Beispiel		240	241	242	243	244	245	246	247	248	249	250	251	252	253	254	255

_			-										_	_		,	
Verhältnis	(11):(11)	60:25:15	64:20:16	68 : 16 : 16	65:20:15	70:20:10	66:20:14	67:20:13	72:18:10	64:22:14	68:20:12	65:22:13	66:20:14	64:20:16	72:18:10	70:20:10	69:20:11
Farbstoff nach Formel (III)		(9-111)	(III-1)	(III-2)	(III-1)	(III-1)	(111-7)	(III-14)	(9-111)	(8-111)	(111-7)	(III-8)	(III-1)	(III-4)	(6-III)	(III-1)	(111-10)
Farbstoff nach allg. Formel (II)		(II-46)	(II-48)	(II-1)	(II-2)	(1-5)	(9-11)	(1-1)	(6-11)	(11-16)	(II-22)	(II-24)	(II-26)	(II-34)	(II-36)	(II-37)	(II-44)
Beispiel   Farbstoff nach allg. Formel (I)		(1-13)	(1-13)	W.COO. 1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000 1	(1-14)	(1-14)	(1-14)	(1-14)	(!-14)	(1-14)	(1-14)	(1-14)	(1-14)	(1-14)	(1-14)	(1-14)	(1-14)
Beispiel		256	257	258	259	260	261	262	263	264	265	266	267	268	269	270	271

								72									
Verhältnis	(11):(11):(11)	60:25:15	60:25:15	64:20:16	65:18:17	65:20:15	70 : 20 : 10	66:20:14	67:20:13	72:18:10	65:22:13	64:22:14	68:20:12	65:22:13	66:20:14	64:20:16	72:18:10
Farbstoff nach Formel (III)		(III-13)	(9-111)	(III-1)	(III-2)	(III-1)	(III-1)	(11-7)	(III-14)	(111-5)	(III-1)	(8-111)	(111-7)	(8-111)	(III-1)	(III-4)	(6-111)
Farbstoff nach allg. Formel (II)		(11-45)	(11-46)	(II-48)	(II-1)	(II-2)	(II-5)	(9-11)	(2-11)	(6-11)	(II-12)	(II-16)	(11-22)	(II-24)	(II-26)	(II-34)	(11-36)
Beispiel   Farbstoff nach allg. Formel (I)		(1-14)	(1-14)	(1-14)	ercos	(1-15)	(1-15)	(1-15)	(1-15)	(1-15)	(1-15)	(1-15)	(1-15)	(1-15)	(1-15)	(1-15)	(1-15)
Beispiel		272	273	274	275	276	277	278	279	280	281	282	283	284	285	286	287

									73								
Verhältnis	(II):(III)	70:20:10	66:21:13	65:18:17	69:20:11	60:25:15	60:25:15	64:20:16	65:18:17	65:20:15	70:20:10	66:20:14	67:20:13	72:18:10	64:22:14	68:20:12	65:22:13
Farbstoff nach Formel (III)		(III-1)	(III-1)	(III-5)	(III-10)	(III-13)	(9-111)	(III-1)	(III-2)	(111-1)	(III-1)	(11-7)	(111-14)	(111-5)	(III-8)	(III-7)	(III-8)
Farbstoff nach allg. Formel (II)		(II-37)	(II-40)	(II-41)	(II-44)	(II-45)	(II-46)	(II-48)	(II-1)	(11-2)	(9-11)	(9-11)	(1-1)	(6-II)	(II-16)	(II-22)	(II-24)
Beispiel Farbstoff nach allg. Formel (I)		(1-15)	(1-15)	(1-15)	(1-15)	(1-15)	(1-15)	(1-15)	erican	(1-16)	(1-16)	(1-16)	(1-16)	(1-16)	(1-16)	(1-16)	(1-16)
Beispiel		288	289	290	291	292	293	294	295	296	297	298	299	300	301	302	303

Beispiel   Farbstoff nach allg. Formel (I)
(II-26)
(II-34)
(11-36)
(II-37)
(II-42)
(11-44)
(II-45)
(11-46)
(II-48)
(II-1)
(II-2)
(11-5)
(9-11)
(II-7)
(6-11)
(11-16)
(II-22)

		_			_	r—	r	_	75			1					
Verhältnis	65:22:13	66:20:14	64:20:16	72:18:10	70:20:10	67:22:11	69:20:11	60:25:15	60:25:15	64:20:16	65:18:17	65:20:15	70:20:10	66:20:14	67:20:13	72:18:10	64:22:14
Farbstoff nach Formel (III)	(8-111)	(III-1)	( <b>Ⅲ</b> 4)	(6-III)	(III-1)	(III-1)	(III-10)	(III-13)	(9-111)	(III-1)	(III-2)	(III-1)	(III-1)	(111-7)	(III-14)	(9-111)	(HI-8)
Farbstoff nach allg. Formel (II)	(II-24)	(II-26)	(II-34)	(11-36)	(II-37)	(11-43)	(II-44)	(1145)	(11-46)	(II-48)	(I-1)	(II-2)	(9-11)	(9-11)	(1-1)	(6-11)	(II-16)
Beispiel Farbstoff nach allg. Formel (I)	(1-17)	(1-17)	(1-17)	(1-17)	(1-17)	(1-17)	(1-17)	(1-17)	(1-17)	(1-17)	with the last town	(1-18)	(1-18)	(1-18)	(1-18)	(1-18)	(1-18)
Beispiel	321	322	323	324	325	326	327	328	329	330	331	332	333	334	335	336	337

_		1	1			_	_	_		76							1
Verhältnis	(II):(II)	68:20:12	65:22:13	66:20:14	64:20:16	72:18:10	70:20:10	69:20:11	60:25:15	60:25:15	64:20:16	65:18:17	65:20:15	70:20:10	66:20:14	67:20:13	72:18:10
Farbstoff nach Formel (III)		(  -1)	(8-111)	(III-1)	(III-4)	(6-111)	(III-1)	(III-10)	(III-13)	(9-111)	(III-1)	(III-2)	(III-1)	(III-1)	(11-7)	(III-14)	(11-5)
Farbstoff nach allg. Formel (II)		(II-22)	(II-24)	(II-26)	(II-34)	(II-36)	(II-37)	(II-44)	(II-45)	(II-46)	(11-48)	(II-1)	(II-2)	(11-5)	(9-11)	(11-7)	(6-11)
Beispiel   Farbstoff nach allg. Formel (I)		(1-18)	(1-18)	(1-18)	(1-18)	(1-18)	(1-18)	(1-18)	(1-18)	(1-18)	(1-18)	wrozo włos w w w	(1-19)	(1-19)	(1-19)	(1-19)	(1-19)
Beispiel		338	339	340	341	342	343	344	345	346	347	348	349	350	351	352	353

_		1	T	, T	_	_	,	1	_	7	1	_			_	T	1
Verhältnis	(11):(11):(11)	64:22:14	68:20:12	65:22:13	66:20:14	64:20:16	72:18:10	70:20:10	69:20:11	60:25:15	60:25:15	64:20:16	65:18:17	65:20:15	70:20:10	66:20:14	67:20:13
Farbstoff nach Formel (III)		(111-8)	(2-11)	(8-111)	(III-1)	(III4)	(6-111)	(III-1)	(111-10)	(111-13)	(9-111)	(III-1)	(III-2)	(III-1)	(III-1)	(2-111)	(III-14)
Farbstoff nach allg. Formel (II)		(II-16)	(II-22)	(II-24)	(II-26)	(II-34)	(11-36)	(II-37)	(II-44)	(11-45)	(II-46)	(II-48)	(II-1)	(II-2)	(II-5)	(9-11)	(1-1)
Beispiel Farbstoff nach allg. Formel (I)		(1-19)	(1-19)	(1-19)	(1-19)	(1-19)	(1-19)	(1-19)	(1-19)	(1-19)	(1-19)	(1-19)	Control of the first of the fir	(1-20)	(1-20)	(1-20)	(1-20)
Beispiel		354	355	356	357	358	329	360	361	362	363	364	365	366	367	368	369

W	<b>)</b> 03/0	00/3	,						78					FC1/	EFUS	5/0283
Verhältnis (I):(II):(III)	72:18:10	64:22:14	68:20:12	65:22:13	66:20:14	64:20:16	72:18:10	70:20:10	69:20:11	60:25:15	60:25:15	64:20:16	65:18:17	65:20:15	70:20:10	66:20:14
Farbstoff nach Formel (III)	(111-5)	(8-111)	(111-7)	(8-111)	(III-1)	(III-4)	(6-111)	(III-1)	(III-10)	(III-13)	(9-111)	(11-1)	(  -2)	(  -1)	(III-1)	(2-111)
Farbstoff nach allg. Formel (II)	(6-11)	(II-16)	(II-22)	(II-24)	(II-26)	(II-34)	(98-11)	(II-37)	(II-44)	(II-45)	(11-46)	(II-48)	(11-1)	(II-2)	(II-5)	(9-11)
Beispiel Farbstoff nach allg. Formel (I)	(1-20)	(1-20)	(1-20)	(1-20)	(1-20)	(1-20)	(1-20)	(1-20)	(1-20)	(1-20)	(1-20)	(1-20)	#(ca + ca +	(1-21)	(1-21)	(1-21)
Beispiel	370	371	372	373	374	375	376	377	378	379	380	381	382	383	384	385

_		1		т-	_	_	_		_	79	1	_	_	_	_		
Verhältnis	(11):(11)	67:20:13	72:18:10	64:22:14	68:20:12	65:22:13	66:20:14	64:20:16	72:18:10	70:20:10	65:22:13	69:20:11	60:25:15	60:25:15	64:20:16	65:18:17	65:20:15
Farbstoff nach Formel (III)		(III-14)	(9-111)	(8-111)	(11-7)	(8-111)	(III-1)	(111-4)	(6-111)	(III-1)	(III-1)	(III-10)	(III-13)	(9-111)	(III-1)	(III-2)	(III-1)
Farbstoff nach allg. Formel (II)		(1-11)	(6-11)	(11-16)	(II-22)	(II-24)	(II-26)	(II-34)	(98-11)	(II-37)	(11-38)	(II-44)	(II-45)	(II-46)	(II-48)	(II-1)	(II-2)
Beispiel Farbstoff nach allg. Formel (I)		(1-21)	(1-21)	(1-21)	(1-21)	(1-21)	(1-21)	(1-21)	(1-21)	(1-21)	(1-21)	(1-21)	(1-21)	(1-21)	(1-21)	orders to the order of the orde	(1-22)
Beispiel		386	387	388	389	390	391	392	393	394	395	396	397	398	399	400	401

Verhältnis	(11):(11):(11)	70:20:10	66:20:14	67:20:13	72:18:10	64:22:14	68:20:12	65:22:13	66:20:14	64:20:16	72:18:10	70:20:10	65:22:13	69:20:11	60:25:15	60:25:15	64:20:16
Farbstoff nach Formel (III)		(III-1)	(11-7)	(III-14)	(III-5)	(8-111)	(111-7)	(8-111)	(III-1)	(III-4)	(6-111)	(111-1)	(III-1)	. (01-111)	(111-13)	(9-111)	(III-1)
Farbstoff nach allg. Formel (II)		(9-11)	(9-11)	(2-11)	(6-11)	(II-16)	(II-22)	(II-24)	(II-26)	(II-34)	(II-36)	(II-37)	(11-39)	(11-44)	(11-45)	(11-46)	(II-48)
Beispiel   Farbstoff nach allg. Formel (I)		(1-22)	(1-22)	(1-22)	(1-22)	(1-22)	(1-22)	(1-22)	(I-22)	(1-22)	(1-22)	(1-22)	(1-22)	(1-22)	(1-22)	(1-22)	(1-22)
Beispiel		402	403	404	405	406	407	408	409	410	411	412	413	414	415	416	417

Farbstoff-Mischungen gemäß Beispiel 3

II) Verhältnis	(III):(II):(I)	65:20:15	63:20:17	68:20:12	64:18:18	70:18:12	62:19:19
Farbstoff nach Formel (III)		(III-1)	(III-3)	(9-111)	(2-111)	(111-13)	(III-14)
Farbstoff nach allg. Formel (II)		(II-1)	(1-11)	(1-11)	(1-11)	(II-1)	(1-1)
Beispiel Farbstoff nach allg. Formel (I)		(1-1)	(1-1)	(1-1)	(1-1)	(I-1)	(1-1)
Beispiel		418	419	420	421	422	423

Farbstoff-Mischungen gemäß Beispiel 4

Verhältnis	(0):(0):(01)	65:20:15	63:20:17	66:20:14	64:18:18
Farbstoff nach Formel (III)	:	(III-1)	(III-13)	(III-14)	(7-111)
		(II-2)	(II-24)	(11-32)	(II-45)
Beispiel Farbstoff nach allg. Formel (I) Farbstoff nach allg. Formel (II)		(1-1)	(1-1)	(1-1)	(1-1)
Beispiel		424	425	426	427

Verhältnis	(I):(III):(III)	65:20:15	66:17:17	68:17:15	65:15:20	66:14:20
Farbstoff nach Formel (III)		0,000 Otto Otto Otto Otto Otto Otto Otto O	(III-15)	(01-10)	(III-16)	(III-16)
		(1-4)	(II-11)	(8-1)	(II-13)	(11-17)
Beispiel Farbstoff nach allg. Formel (I) Farbstoff nach allg. Formel (II)		(1-4)	(1-4)	(1-14)	(1-14)	(1-14)
Beispiel		428	429	430	431	432

Farbstoff-Mischungen gemäß Beispiel 5

Verhältnis	(11):(11)	65:20:15	65:18:17	68:20:12
Farbstoff nach Formel (III)	-	(8-111)	(III-4)	(III-15)
		(8-11)	(II-10)	(II-4)
Beispiel Farbstoff nach allg. Formel (I) Farbstoff nach allg. Formel (II)		(1-2)	(1-2)	(1-3)
Beispiel		433	434	435

Verhältnis (I):(II):(III)	64:20:16	70:18:12	66:19:15	62:23:15	64:21:15
Farbstoff nach Formel (III)	The state of the s	to and	(III-16)	Description of the second of t	Econ storm
Farbstoff nach allg. Formel (II)	(II-41)	(11-14)	(II-17)	(II-43)	(18-38)
Beispiel Farbstoff nach allg. Formel (I)	(9-1)	(1-7)	(6-1)	(1-17)	(1-21)
Beispiel	436	437	438	439	440

Farbstoff-Mischungen gemäß Beispiel 6

Verhältnis	(11):(11)	65:18:17	65:20:15	67:20:13	65:20:15	64:22:14	66:19:15	62:23:15	64:22:14
Farbstoff nach Formel (III)		(III-14)	(III-1)	(8-111)	(III-13)	(III-12)	(2-11)	(III-10)	(III-13)
Farbstoff nach allg. Formel (II)		(11-3)	(II-10)	(11-4)	(II-41)	(II-14)	(II-17)	(II-43)	(11-38)
Beispiel   Farbstoff nach allg. Formel (I)		(1-2)	(1-2)	(1-3)	(1-6)	(1-7)		(1-17)	(I-21)
Beispiel		441	442	443	444		446	447	448

73 Teile eines elektrolythaltigen Farbstoffpulvers, das den marineblauen Disazofarbstoff der Formel (I-1) in 70%-igem Anteil enthält, 15 Teile eines elektrolythaltigen Farbstoffpulvers, das den scharlachroten Disazofarbstoff der Formel (II-2) in 75%-igem Anteil enthält und 13 Teile eines elektrolythaltigen Farbstoffpulvers, das den orangefarbenen Azofarbstoff der Formel (III-21)

10 In 80%-Igem Anteil enthält, werden in 700 Teilen Wasser gelöst und die erhaltene Farbstofflösung auf pH 5,5-6,5 eingestellt. Durch Eindampfen dieser Farbstofflösung erhält man eine Farbstoffmischung, die auf Baumwolle unter den für Reaktivfarbstoffe üblichen Färbebedingungen tiefschwarze Färbungen und Drucke liefert. WO 03/080739 PCT/EP03/02836

	Verhältnis		70:15:15	72:16:12	70:20:10	68:20:12	72:19:9
	Farbstoff nach	allg. Formel (III)	and to a contract of the contr	0,000 Neo,000	150 SO 105 H	Section (SS-18)	1000 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00
spiel 449	Farbstoff nach	allg. Formel (II)	(11-1)	(II-2)	(9-11)	(11-7)	(II-24)
Weitere Farbstoff-Mischungen gemäß Beispiel 449	Farbstoff nach	allg. Formel (I)	(1-1)	(1-1)	(1-1)	(1-1)	(1-1)
Weitere Farbstof	Beispiel		450	451	452	453	454

				87			
Verhältnis		71:16:13	67 : 18 : 15	70:15:15	68:14	70:20:10	66:22:12
Farbstoff nach	allg. Formel (III)	O <sub>2,50</sub> (2C <sub>2,00</sub> )	to the second se	entros (sceno	artos ercos (ccas)	PATOS AND CITCHES	Nac Scott
Farbstoff nach	allg. Formel (II)	(11-26)	(II-34)	(II-37)	(11-44)	(11-45)	(1-46)
Farbstoff nach	allg. Formel (I)	(1-1)	(1-1)	(I-1)	(1-1)	(1-1)	(1-1)
Beispiel		455	456	457	458	459	460

Beispiel	Farbstoff nach	Farbstoff nach	Farbstoff nach	Verhältnis
	allg. Formel (I)	allg. Formel (II)	allg. Formel (III)	
461	(1-1)	(II-48)	100 S C C C C C C C C C C C C C C C C C C	<b>67</b> : 20 : 13
462	(1-2)	(I-5)	Of Children Countries (1978)	67 : 18 : 15
463	(1-2)		00,00 (10.30)	70:18:12
464	(I-2)	(ו-7)	rafoz, OH ISCHII	71:15:14
465	(2-1)	(II-2)	erico (crea)	70:17:13
466	(1-19)	(11-7)	0,0,0 000,00 10,000,00,00 (may, mo, principle)	68:18:14

89

Beispiel	Farbstoff nach	Farbstoff nach	Farbstoff nach	Verhältnis
	allg. Formel (I)	allg. Formel (II)	allg. Formel (III)	
467	(1-21)	(II-2)	ewoso O	68:20:12
			HN SOAMS	
			N <sup>7</sup> H (6E·III)	

5

70 Teile eines elektrolythaltigen Farbstoffpulvers, das den marineblauen Disazofarbstoff der Formel (I-1)

in 70%-igem Anteil enthält, 20 Teile eines elektrolythaltigen Farbstoffpulvers, das den scharlachroten Disazofarbstoff der Formel (II-1)

10 In 75%-igem Anteil enthält und 10 Teile eines elektrolythaltigen Farbstoffpulvers, das den gelben Disazofarbstoff der Formel (Ga-1)

in 70%-igem Anteil enthält, werden mechanisch miteinander gemischt.

Die resultierende, erfindungsgemäße Farbstoffmischung liefert unter den für Reaktivfarbstoffe üblichen Färbebedingungen, beispielsweise auf Baumwolle, tiefschwarze Färbungen und Drucke.

### Beispiel 469

5

15

20

65 Teile eines elektrolythaltigen Farbstoffpulvers, das den marineblauen
Disazofarbstoff der Formel (I-1) in 70%-igem Anteil enthält, 15 Teile eines

elektrolythaltigen Farbstoffpulvers, das den scharlachroten Disazofarbstoff der
Formel (II-2)

in 75%-igem Anteil enthält und 20 Teile eines elektrolythaltigen Farbstoffpulvers, das den gelben Disazofarbstoff der Formel (Gf-1)

in 60%-igem Anteil enthält, werden in 750 Teilen Wasser gelöst und die erhaltene Farbstofflösung auf pH 5,5-6,5 eingestellt. Durch Eindampfen dieser Farbstofflösung erhält man eine Farbstoffmischung, die auf Baumwolle unter den für Reaktivfarbstoffe üblichen Färbebedingungen tiefschwarze Färbungen und Drucke liefert.

5

10

15

# Beispiel 470

812 Teile 4-(ß-Sulfatoethylsulfonyl)-anilin werden in 1900 Teilen Eiswasser und 520 Teilen 30%-iger Salzsäure suspendiert und durch Zutropfen von 500 Teilen 40%-iger Natriumnitritlösung diazotiert. Hierzu gibt man 319 Teile 1-Amino-8-hydroxy-naphthalin-3,6-disulfonsäure, 93 Teile 4-Hydroxy-7-(sulfornethyl-amino)-naphthalin-2-sulfonsäure, die durch Umsetzung von 67 Teilen 7-Amino-4-hydroxy-naphthalin-2-sulfonsäure mit 42 Teilen Formaldehydnatriumbisulfit in wässrigem Medium bei pH 5,5 - 6 und 50°C hergestellt wurde, und 31 Teile 2,4-Diaminobenzolsulfonsäure und kuppelt zunächst in erster Stufe bei pH 1 bis 1,3 unterhalb 20°C zu einer Mischung von drei Monoazofarbstoffen gemäß den Formeln (15-1), (17-1) und (Ga-3). Der angegebene pH-Bereich wird dabei durch Zusatz von festem

Natriumhydrogencarbonat eingestellt und während der Kupplungsreaktion gehalten.

Nach beendeter erster Kupplung wird unterhalb  $25^{\circ}$ C mit Natriumcarbonat pH 5 – 6 eingestellt und die nach beendeter zweiter Kupplungsreaktion entstandene 70:20:10 - Mischung der drei Disazofarbstoffe (I-1), (II-1) und (Gb-3) durch Sprühtrocknung isoliert.

Alternativ kann die erhaltene Farbstofflösung auch durch Zusatz eines Phosphat-Puffers bei pH 5,5 – 6 gepuffert und durch weitere Verdünnung bzw. Konzentration als Flüssigmarke bestimmter Stärke eingestellt werden.

Die erhaltene, erfindungsgemäße Farbstoffmischung färbt Baumwolle in schwarzen Tönen.

10

## Beispiel 471

677 Teile 4-(ß-Sulfatoethylsulfonyl)-anilin werden in 1570 Teilen Eiswasser und 434 Teilen 30%-iger Salzsäure suspendiert und durch Zutropfen von 417 Teilen 40%-iger Natriumnitritlösung diazotiert. Hierzu gibt man 319 Teile 1-Amino-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure und kuppelt in erster Stufe bei pH 1 bis 1,3 unterhalb 20°C zu einem roten Monoazofarbstoff der Formel (15-1). Der angegebene pH-Bereich wird dabei durch Zusatz von festem Natriumhydrogencarbonat eingestellt und während der Kupplungsreaktion gehalten.

20 Nach beendeter erster Kupplung setzt man dem Reaktionsgemisch eine w\u00e4ssrige L\u00f6sung von 206 Teilen des scharlachroten Monoazofarbstoffs der Formel (17-2) und 94 Teilen des gelben Monoazofarbstoffs der Formel (Ga-4), WO 03/080739 PCT/EP03/02836

die durch Diazotierung von 148 Teilen 2-Amino-(ß-sulfatoethylsulfonyl)benzolsulfonsäure mit 71 Teilen 40%-iger Natriumnitritlösung in saurem Medium und anschließender Kupplung auf eine Mischung aus 86,5 Teilen 4-Hydroxy-7-

(sulfomethyl-amino-)-naphthalin-2-sulfonsäure und 28 Teilen 2,4-5 Diaminobenzolsulfonsäure bei pH 1 – 2 erhalten wurde, hinzu. Anschließend wird unterhalb 25°C mit Natriumcarbonat pH 5 – 6 eingestellt und die nach beendeter Kupplungsreaktion entstandene 70 : 20 : 10 - Mischung der drei Disazofarbstoffe (I-1), (II-2) und (Gb-2) durch Eindampfen im Vakuum bzw. durch 10 Sprühtrocknung isoliert.

Die erhaltene, erfindungsgemäße Farbstoffmischung färbt Baumwolle in schwarzen Tönen.

15 Beispiel 472

> a) 406 Teile 4-(ß-Sulfatoethylsulfonyl)-anilin werden in 950 Teilen Eiswasser und 260 Teilen 30%-iger Salzsäure suspendiert und durch Zutropfen von 250 Teilen 40%-iger Natriumnitritlösung diazotiert. Hierzu gibt man 319 Teile 1-Amino-8-hydroxy-

naphthalin-3,6-disulfonsäure, 93 Teile 4-Hydroxy-7-(sulfomethyl-amino)-5-naphthalin-20

2-sulfonsäure und 31 Teile 2,4-Diaminobenzolsulfonsäure und kuppelt in erster Stufe bei pH 1 bis 1,3 unterhalb 20°C zu einer Mischung der drei Monoazofarbstoffe gemäß den Formeln (15-1), (17-1) und (Ga-3). Der angegebene pH-Bereich wird dabei durch Zusatz von festem Natriumhydrogencarbonat eingestellt und während der Kupplungsreaktion gehalten.

- b) In einem zweiten, separaten Reaktionsgefäß werden 451 Teile 2-Methoxy-5-(ß-sulfatoethylsulfonyl)-anilin in 1300 Teilen Eiswasser und 261 Teilen 30%-iger Salzsäure suspendiert und durch Zutropfen von 251 Teilen 40%-iger
- Natriumnitritlösung diazotiert. Anschließend wird der Nitritüberschuß mit
   Amidosulfonsäurelösung entfernt und die erhaltene Diazo-Suspension nach
   beendeter erster Kupplung zur Lösung der Monoazofarbstoffe aus a) gepumpt.
   Dann wird unterhalb 25°C mit Natriumcarbonat pH 5 6 eingestellt und die nach
   beendeter zweiter Kupplungsreaktion entstandene 70 : 20 : 10 Mischung der drei
   Disazofarbstoffe (I-2), (II-3) und (Gb-1) durch Eindampfen im Vakuum bzw. durch
   Sprühtrocknung isoliert.

Die erhaltene, erfindungsgemäße Farbstoffmischung färbt Baumwolle in schwarzen Tönen.  $\cdot$ 

Beispiel 473

20

5

a) 351 Teile 4-(ß-Sulfatoethylsulfonyl)-anilin werden in 825 Teilen Eiswasser und 225 Teilen 30%-iger Salzsäure suspendiert und durch Zutropfen von 216 Teilen 40%-iger

Natriumnitritlösung diazotiert. Hierzu gibt man 319 Teile 1-Amino-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure und 83 Teile 4-Hydroxy-7-(sulfomethyl-amino)naphthalin-2-sulfonsäure und kuppelt in erster Stufe bei pH 1 bis 1,3 unterhalb 20°C
zu einer Mischung der beiden Monoazofarbstoffe gemäß den Formeln (15-1) und
(17-1). Der angegebene pH-Bereich wird dabei durch Zusatz von festem
Natriumhydrogencarbonat eingestellt und während der Kupplungsreaktion gehalten.

5

10

20

- b) In einem zweiten, separaten Reaktionsgefäß werden 427 Teile 2,5-Dimethoxy-4-(ß-sulfatoethylsulfonyl)-anilin in 1150 Teilen Eiswasser und 226 Teilen 30%-iger Salzsäure suspendiert und durch Zutropfen von 217 Teilen 40%-iger Natriumnitritlösung diazotlert. Anschließend wird der Nitritüberschuß mit Amidosulfonsäurelösung entfernt und die erhaltene Diazo-Suspension nach beendeter erster Kupplung zur Lösung der beiden Monoazofarbstoffe aus a) gepumpt.
- Dann wird unterhalb 25°C mit Natriumcarbonat pH 5 6 eingestellt und die nach beendeter zweiter Kupplungsreaktion erhaltene Farbstofflösung mit 250 Teilen eines gelben Farbstoffs der Formel (Gf-2) versetzt. Die so entstandene 67 : 17 : 16 Mischung der drei Disazofarbstoffe (I-3), (II-4) und (Gf-2) kann durch Eindampfen Im Vakuum bzw. durch Sprühtrocknung isollert werden.

Die so erhaltene, erfindungsgemäße Farbstoffmischung färbt Baumwolle in schwarzen Tönen.

70 Teile eines elektrolythaltigen Farbstoffpulvers, das den grünstichig marineblauen Disazofarbstoff der Formel (I-4)

5

in 70%-igem Anteil enthält und 30 Teile eines elektrolythaltigen Farbstoffpulvers, das den scharlachroten Disazofarbstoff der Formel (II-7)

10

15

in ebenfalls 70%-igem Anteil enthält werden in 600 Teilen Wasser gelöst und die erhaltene Farbstofflösung auf pH 5,5-6,5 eingestellt. Durch Eindampfen dieser Farbstofflösung erhält man eine binäre Farbstoffmischung, die auf Baumwolle unter den für Reaktivfarbstoffe üblichen Färbebedingungen tiefschwarze Färbungen und Drucke liefert.

a) 341 Teile 2,5-Dimethoxy-4-(ß-sulfatoethylsulfonyl)-anilin werden in 950 Teilen Eiswasser und 180 Teilen 30%-iger Salzsäure suspendiert und durch Zutropfen von 173 Teilen 40%-iger Natriumnitritlösung diazotiert. Hierzu gibt man 319 Teile 1-Amino-8-hydroxy-naphthalin-3,6-disulfonsäure und kuppelt in erster Stufe bei pH 1 bis 1,5 unterhalb 20°C zu einem roten Monoazofarbstoff der Formel (15-2). Der angegebene pH-Bereich wird dabei durch Zusatz von festem Natriumhydrogencarbonat eingestellt und während der Kupplungsreaktion gehalten.

(15-

10

15

Nach beendeter erster Kupplung setzt man dem Reaktionsgemisch eine wässrige Lösung von 254 Teilen des scharlachroten Monoazofarbstoffs der Formel (17-2), die durch Diazotierung von 116 Teilen 2-Amino-5-(ß-sulfatoethylsulfonyl)-benzolsulfonsäure mit 55,5 Teilen 40%-iger Natriumnitritlösung in saurem Medium und anschließender Kupplung auf 107 Teile 4-Hydroxy-7-(sulfomethyl-amino)-naphthalin-2-sulfonsäure bei pH 1 – 2 erhalten wurde, hinzu.

b) In einem zweiten, separaten Reaktionsgefäß werden 430 Teile 2-Methoxy-5-methyl-4-(ß-sulfatoethylsulfonyl)-anilin in 1250 Teilen Eiswasser und 238 Teilen 30%-iger Salzsäure suspendiert und durch Zutropfen von 229 Teilen 40%-iger Natriumnitritlösung diazotiert. Anschließend wird der Nitritüberschuß mit Amidosulfonsäurelösung entfernt und die erhaltene Diazo-Suspension zur Lösung der Monoazofarbstoff-Mischung aus a) gepumpt.
Dann wird unterhalb 25°C mit Natriumcarbonat pH 5 – 6 eingestellt und die nach beendeter zweiter Kupplungsreaktion entstandene 75 : 25 - Mischung der beiden

beendeter zweiter Kupplungsreaktion entstandene 75: 25 - Mischung der beiden Disazofarbstoffe (I-5) und (II-8) durch Eindampfen im Vakuum bzw. durch Sprühtrocknung isoliert. WO 03/080739 PCT/EP03/02836

Die erhaltene, erfindungsgemäße binäre Farbstoffmischung färbt Baumwolle in schwarzen Tönen.

## Beispiel 476

5

10

Eine analog zur in Belspiel 475 beschriebenen Verfahrensweise hergestellte binäre Mischung von 1021 Teilen des marineblauen Disazofarbstoffs der Formel (I-2) und 335 Teilen des scharlachroten Disazofarbstoffs der Formel (II-7) wird mit 168 Teilen des gelben Disazofarbstoffs der Formel (Ge-1)

versetzt, auf einen pH-Wert von 5,5 – 6,5 eingestellt und durch Eindampfen der wässrigen Lösung isoliert. Die resultierende, erfindungsgemäße Farbstoffmischung färbt Baumwolle in schwarzen Tönen.

70 Teile eines elektrolythaltigen Farbstoffpulvers, das den marineblauen Disazofarbstoff der Formel (I-6)

5 in 70%-igem Anteil enthält, 18 Teile eines elektrolythaltigen Farbstoffpulvers, das den scharlachroten Disazofarbstoff der Formel (II-1) in 75%-igem Anteil enthält und 12 Teile eines elektrolythaltigen Farbstoffpulvers, das den gelben Disazofarbstoff der Formel (Gf-3)

in 70%-igem Anteil enthält, werden wie in Beispiel 468 beschrieben miteinander gemischt.

Die resultierende, erfindungsgemäße Farbstoffmischung liefert unter den für Reaktivfarbstoffe üblichen Färbebedingungen sowie mit gegenüber dem Standardverfahren reduzierter Salzmenge, beispielsweise auf Baumwolle, tiefschwarze Färbungen.

### 20 Beispiel 478

25

10

Eine analog zur in Beispiel 473 beschriebenen Verfahrensweise hergestellte binäre Mischung von 1012 Teilen des marineblauen Disazofarbstoffs der Formel (I-7) und 290 Teilen des scharlachroten Disazofarbstoffs der Formel (II-14) wird mit 145 Teilen des gelben Disazofarbstoffs der Formel (Ga-2) versetzt, auf einen pH-Wert von 5,5 – 6.5 eingestellt und durch Eindampfen der wässrigen Lösung isoliert. Die

resultierende, erfindungsgemäße Farbstoffmischung färbt Baumwolle in schwarzen Tönen.

Beispiel 479

5

10

15

20

a) Eine Mischung aus 70,5 Teilen 7-Amino-4-hydroxy-naphthalin-2-sulfonsäure und 37,5 Teilen 2,4-Diaminobenzolsulfonsäure werden in 800 Teilen Wasser suspendiert und durch Zugabe von Natronlauge gelöst. Bei einem pH-Wert von 5,5 – 6 werden 79 Teile Formaldehydnatriumbisulfit zugegeben und 4 h bei 50 – 55°C gerührt, wobei der angegebene pH-Bereich mittels verdünnter Natronlauge gehalten wird.

b) In einem separaten Reaktionsgefäß werden 843 Teile 4-(ß-Sulfatoethylsulfonyt)anilin in 2000 Teilen Eiswasser und 540 Teilen 30%-iger Salzsäure suspendiert und
durch Zutropfen von 520 Teilen 40%-iger Natriumnitritiösung diazotiert. Nach
Entfernung des Nitritüberschusses mit Amidosulfonsäurelösung gibt man hierzu 319
Teile 1-Amino-8-hydroxy-naphthalin-3,6-disulfonsäure sowie die Mischung der
weiteren Kupplungskomponenten aus a) und kuppelt zunächst in erster Stufe bei pH
0,8 bis 1,3 unterhalb 20°C zu einer Mischung von drei Monoazofarbstoffen gemäß
den Formeln (15-1), (17-1) und (Ga-6). Der angegebene pH-Bereich wird dabei
durch Zusatz von festem Natriumhydrogencarbonat eingestellt und während der
Kupplungsreaktion gehalten.

Nach vollständiger erster Kupplung wird unterhalb 25°C mit Natriumcarbonat pH 5 – 6 eingestellt und die nach beendeter zweiter Kupplungsreaktion entstandene 67 : 20 : 13 - Mischung der drei Disazofarbstoffe (I-1), (II-1) und (Gb-5) durch Sprühtrocknung oder Eindampfen im Vakuum isoliert.

Alternativ kann die erhaltene Farbstofflösung auch durch Zusatz eines Phosphat-Puffers bei pH 5,5 – 6 gepuffert und durch weitere Verdünnung bzw. Konzentration als Flüssigmarke bestimmter Stärke eingestellt werden.

10

20

Die erhaltene, erfindungsgemäße Farbstoffmischung färbt Baumwolle in schwarzen Tönen.

## 15 Beispiel 480

843 Teile 4-(ß-Sulfatoethylsulfonyl)-anilin werden in 2000 Teilen Eiswasser und 540 Teilen 30%-iger Salzsäure suspendiert und durch Zutropfen von 520 Teilen 40%-iger Natriumnitritlösung diazotiert. Nach Entfernung des Nitritüberschusses mit Amidosulfonsäurelösung gibt man hierzu 319 Teile 1-Amino-8-hydroxy-naphthalin-3,6-disulfonsäure sowie ein Gemisch weiterer Kupplungskomponenten, das analog Beispiel 479 a) durch Umsetzung von 72 Teilen 7-Amino-4-hydroxy-naphthalin-2-sulfonsäure und 75 Teilen 2,4-Diaminobenzolsulfonsäure mit 112 Teilen Formaldehydnatriumbisulfit bei pH 5,7 und 50°C erhalten wurde, und kuppelt

WO 03/080739 PCT/EP03/02836

zunächst in erster Stufe bei pH 0,8 bis 1,3 unterhalb 20°C zu einer Mischung von drei Monoazofarbstoffen gemäß den Formeln (15-1), (17-1) und (Ga-6). Der angegebene pH-Bereich wird dabei durch Zusatz von festern Natriumhydrogencarbonat eingestellt und während der Kupplungsreaktion gehalten.

Nach vollständiger erster Kupplung wird unterhalb 25°C mit Natriumcarbonat pH 5–6 eingestellt und die nach beendeter zweiter Kupplungsreaktion entstandene 64: 20: 16 - Mischung der drei Azofarbstoffe (I-1), (II-1) und (Ga-6) durch Sprühtrocknung oder Eindampfen im Vakuum isoliert.

Die erhaltene, erfindungsgemäße Farbstoffmischung färbt Baumwolle in schwarzen Tönen.

### Beispiel 481

10

574 Teile 4-(ß-Sulfatoethylsulfonyl)-anilin werden in 1350 Teilen Eiswasser und 368 Teilen 30%-iger Salzsäure suspendiert und durch Zutropfen von 354 Teilen 40%-iger Natriumnitritlösung diazotiert. Nach Entfernung des Nitritüberschusses mit 15 Amidosulfonsäurelösung gibt man hierzu eine wässrige Lösung zweier Kupplungskomponenten, die analog Beispiel 479 a) durch Umsetzung von 74 Teilen 7-Amino-4-hydroxy-naphthalin-2-sulfonsäure und 39,5 Teilen 2,4-Diaminobenzolsulfonsäure mit 83 Teilen Formaldehydnatriumbisulfit bei pH 5,5-6 und 50°C erhalten wurde, und kuppelt zunächst in erster Stufe bei pH 1,0 bis 1,3 20 unterhalb 20°C zu einer Mischung von zwei Monoazofarbstoffen gemäß den Formeln (17-1) und (Ga-6). Der angegebene pH-Bereich wird dabei durch Zusatz von festem Natriumhydrogencarbonat eingestellt und während der Kupplungsreaktion gehalten. Nach vollständiger erster Kupplung versetzt man das Reaktionsgemisch mit 737 Teilen des roten Monoazofarbstoffs der Formel (15-2) in Form einer wässrigen 25 Lösung, die wie in Beispiel 475 a) beschrieben, erhältlich ist. Anschließend wird unterhalb 25°C mit Natriumcarbonat pH 5-6 eingestellt und die nach beendeter zweiter Kupplungsreaktion entstandene 67 : 20 : 13 - Mischung der drei Disazofarbstoffe (I-12), (II-1) und (Gb-5) durch Sprühtrocknung oder Eindampfen im Vakuum isoliert. 30

WO 03/080739 PCT/EP03/02836

$$\begin{array}{c} & & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ NaO_3SO & & & & \\ & & & & \\ NaO_3S & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\$$

Die erhaltene, erfindungsgemäße Farbstoffmischung färbt Baumwolle in schwarzen Tönen.

5

10

# Beispiele 482 bis 819

Die nachfolgenden Tabellenbeispiele beschreiben weitere erfindungsgemäße Mischungen der Farbstoffe der allgemeinen Formeln (I) und (II) bzw. (I) und (II) und (II) der Golden der Farbstoffen der Natriumsalze angeführt sind. Die Mischungsverhältnisse sind in Gewichtsprozent angegeben. Die Farbstoffmischungen liefern nach den für Reaktivfarbstoffen üblichen Färbemethoden, beispielsweise auf Baumwolle, graue bis tiefschwarze Färbungen.

mäß Beispiel 468 oder 469 Farbetoff-Mischingen

Farbsto	Farbstoff-Mischungen gemals Beispiel 468 oder 469	oder 469		
Beispiel	Beispiel Farbstoff nach allg. Formel (I)	Farbstoff nach allg. Formel (II)	Farbstoff nach Formel (G)	Verhältnis
				(I):(II):(G)
482	(1-1)	(II-1)	(Ga-2)	63:19:18
483	(1-1)	(II-1)	(Ga-3)	68:20:12
484	(1-1)	(1-1)	(Gb-2)	67:20:13
485	(1-1)	(11-1)	100 100 100 100 100 100 100 100 100 100	65 : 18 : 17
			Nuc, post	
486	(1-1)	(II-1)	1,00 mioso 2,00 mioso	65 : 20 : 15
487	(1-1)	(II-1)	(Ge-1)	70:20:10
488	(1-1)	(II-1)	(Gf-1)	63:18:19
489	(1-1)	((1-1)	d tool (et a)	70 : 18 : 12
490	(1-1)	(11-2)	(Ga-1)	67:20:13

Beispiel	Beispiel Farbstoff nach allg. Formel (I) Farbstoff nach allg. Formel (II)	Farbstoff nach allg. Formel (II)	Farbstoff nach Formel (G)	Verhältnis
				(I):(II):(G)
491	(1-1)	(II-2)	(Ga-2)	65:20:15
492	(1-1)	(II-2)	(Ga-6)	64:20:16
493	(I-1)	(II-2)	(Gp-3)	67:20:13
494	(1-1)	(II-2)	(Gb-5)	68:20:12
495	(1-1)	(II-2)	(Ge-1)	68:22:10
496	(1-1)	(II-2)	(Gf-2)	64:18:18
497	(1-1)	(II-3)	(Ga-1)	70:18:12
498	(1-1)	(8-11)	(Ga-2)	65:15:20
499	(1-1)	(8-1)	(Gb-2)	67:20:13
200	(1-1)	(II-3)	(Gb-5)	68:18:14
501	(1-1)	(11-3)	(Ge-1)	72:18:10
502	(1-1)	(11-3)	(Gf-1)	65:15:20
30 00 00	(1-1)	(11-4)	September 1997	67 : 18 : 15
504	(1-1)	(11-7)	(Ga-1)	68:20:12
202	(1-1)	(11-7)	(Ga-2)	66:16:18

	wo	03/0	)8073				107					PCT/EP	03/02830
Verhältnis	(I):(II):(G)	70:18:12	67:20:13	73:17:10	65:17:18	65:20:15		60:25:15	66:22:12	65:23:12	63:20:17	66:20:14	70:20:10
Farbstoff nach Formel (G)		(Gb-2)	(Gp-2)	(Ge-1)	(Gf-1)	15 O O O O O O O O O O O O O O O O O O O	SO <sub>2</sub> Ne	(Ga-1)	(Gb-6)	(Ge-1)	(Gf-2)	(Ga-1)	(Gb-2)
Farbstoff nach allg. Formel (II)		(11-7)	(1-7)	(1-1)	(1-7)	(8-1)		(11-14)	(11-14)	(11-14)	(11-14)	reform (seed)	(II-15)
Beispiel Farbstoff nach allg. Formel (I) Farbstoff nach allg. Formel (II)		(1-1)	(1-1)	(1-1)	(1-1)	(1-1)		(1-1)	(1-1)	(1-1)	(1-1)	(1-1)	(1-1)
Beispiel		506	202	508	509	510		511	512	513	514	515	516

_	_						_			r	_
Verhältnis	(1):(11):(0)	68:20:12	70:20:10		68:17:15	68:20:12	65:20:15	70:18:12	67:20:13	70:20:10	65:18:17
Farbstoff nach Formel (G)		(Gp-2)	shood " Stow wo - w	retorace and an arrow and a second	(Gf-1)	(Ga-1)	(Ga-2)	(Gb-2)	(Gp-2)	(Ge-1)	(Gf-1)
Beispiel Farbstoff nach allg. Formel (I) Farbstoff nach allg. Formel (II)		(II-15)	(II-15)		(II-15)	of colors trail	(11-54)	(II-54)	(11-54)	(II-54)	(II-54)
Farbstoff nach allg. Formel (I)		(1-1)	(I-1)		(1-1)	(4-1)	(1-1)	(1-1)	(1-1)	(1-1)	(1-1)
Beispiel		517	518		519	520	521	522	523	524	525

Verhältnis	(I):(II):(G)	70:18:12	67:22:11	63:20:17	67:20:13	65:20:15
Farbstoff nach Formel (G)		(GP-2)	(Ge-1)	(Gf-2)	(Ga-1)	(Ga-2)
Beispiel   Farbstoff nach allg. Formel (!)   Farbstoff nach allg. Formel (!!)   Farbstoff nach Formel (G)		arton una series arton or	of the line of the	Action (1997)	and the second s	(II-24)
Farbstoff nach allg. Formel (I)		(f-1)	(1-1)	(1-1)	(f-1)	(1-1)
Beispiel						230

Verhältnis	(I):(II):(G)	70:18:12	67:20:13	70:20:10	66:17:17	70:20:10	68:20:12	65:20:15
Farbstoff nach Formel (G)		(Gb-2)	(Gp-2)	(Ge-1)	(Gf-1)	(Ge-1)	(Gb-2)	(GF2)
Farbstoff nach allg. Formel (II) Farbstoff nach Formel (G)		(II-24)	(II-24)	(II-24)	(II-24)		artice to the second se	entron to the second of the se
Beispiel Farbstoff nach allg. Formel (I)		(1-1)	(1-1)	(1-1)		(1-1)	(1-1)	(1-1)
Beispiel		531	532		T	535	536	537

Verhältnis	(I):(II):(G)	67:20:13	62:22:16	70:18:12	68:20:12	70:20:10	65:20:15
Farbstoff nach Formel (G)		(Ga-1)	(Gf-1)	(Ga-1)	(Gp-2)	(Ge-1)	(Gf-1)
		arco. Archive	erice Communication (1941)	rece to the second seco	(II-26)	(11-26)	(11-26)
Beispiel   Farbstoff nach allg. Formel (I)   Farbstoff nach allg. Formel (II)		(1-1)	(1-1)	(1-1)	( -1)	(1-1)	(1-1)
Beispiel		538	539	540	541	542	543

je.	Farbstoff nach allg. Formel (I)	Beispiel   Farbstoff nach allg. Formel (I)   Farbstoff nach allg. Formel (II)   Farbstoff nach Formel (G)	Farbstoff nach Formel (G)	Verhältnis
				(I):(II):(G)
1	(1-1)	sion to the state of the state	(Ga-1)	67:18:16
	(1-1)	(II-27)	(Ga-2)	66:17:17
(	(1-1)	(II-27)	(Gb-2)	73:15:12
1 -	(1-1)	(11-27)	(GP-2)	67:20:13
ì	(1-1)	(II-27)	(Ge-1)	70:18:12
1	(1-1)	(II-27)	(Gf-1)	67:15:18
	(1-1)	erior, le proposition de la constant	(Ga-1)	65:20:15
1 -	(1-1)	(II-67)	(Ga-2)	63:20:17
1	(1-1)	(II-67)	(Ga-6)	64:20:16
1	(1-1)	(11-67)	(Gb-2)	63:25:12
	(1-1)		(Gp-2)	68:20:12
1	(1-1)	(II-67)	(Ge-1)	66:23:11

Verhältnis	(1):(11):(5)	02 : 20 : 20	65:25:10	68:20:12	67 : 20 : 13	65:20:15
Farbstoff nach Formel (G)		(Gf-1)	(Ge-1)	(Gb-2)	(Ga-2)	(Ga-1)
		(II-67)	area to the same t	ation with the state of the sta	artor the artor that	arco. The contract of the cont
Beispiel Farbstoff nach allg. Formel (I) Farbstoff nach allg. Formel (II)		(1-1)	(6-1)	(1-1)	(1-1)	([-1)
Beispiel		999	557	928	559	260

					114	
Verhältnis (I):(II):(G)	68:20:12	70:20:10	63:20:17	65:20:15	72:18:10	67:18:15
Farbstoff nach Formel (G)	(Gp-2)	(Ge-1)	(Gf-2)	140 (240)	(Ge-1)	(Ga-1)
Beispiel Farbstoff nach allg. Formel (I) Farbstoff nach allg. Formel (II)	(II-72)	(II-72)	(11-72)	afort the second	erice (1) to the state of the s	100 (m)
Farbstoff nach allg. Formel (I)	(1-1)	(1-1)	(1-1)	(1-1)	(1-1)	(1-1)
Beispiel	561	562	563	564	999	5 0 0

Verhältnis	(I):(II):(G)	70:15:15	75:15:10	66:20:14
Farbstoff nach Formel (G)		(6-2)	(2-90)	(GF1)
Beispiel Farbstoff nach allg. Formel (I) Farbstoff nach allg. Formel (II) Farbstoff nach Formel (G)		of our division of the control of th	erion to many	of colonial state of the colonial state of t
Farbstoff nach allg. Formel (I)		(f-1)	(f-1)	(f-1)
Beispiel		567	268	50 00 00

			116	
Verhältnis	(اع):(۱۱):(۱۱)	65 : 20 : 15	68:20:12	67:18:15
Farbstoff nach Formel (G)		(GF2)	(6f.3)	Pros (1-2)
Beispiel Farbstoff nach allg. Formel (I) Farbstoff nach allg. Formel (II) Farbstoff nach Formel (G)			of the second se	Train are a second and a second are a second
Farbstoff nach allg. Formel (I)		(t-1)	(0-1)	(1-1)
Beispiel		570	571	572

			117				
Verhältnis	(ا):(۱۱):(פ)	62:20:18	66:22:12	62:23:15	70:20:10	67:22:11	63:20:17
Farbstoff nach Formel (G)		(6a-3)	(GP-2)	(I-eD)	(Gp-2)	(Ge-1)	(Gf-1)
		of carbon trade of the car	arion the second	of con-	(11-86)	(11-86)	(11-86)
Beispiel Farbstoff nach allg. Formel (I) Farbstoff nach allg. Formel (II)		(1-1)	(1-1)	[1-1]	(1-1)	(1-1)	(1-1)
Beispiel		573	574	575	929	577	578

				118				,		
Verhältnis	(I):(II):(G)	60:25:16	65:20:15	67 : 20 : 13	68:20:12	72:18:10	65:23:12	70:20:10	67:18:15	69:18:13
Farbstoff nach Formel (G)		(Ga-1)	(GF2)	(7-45)	(Gb-5)	(Gb-2)	(Gf-3)	(Ge-2)	(Gf-2)	(Ga-1)
Beispiel Farbstoff nach allg. Formel (I) Farbstoff nach allg. Formel (II)		aco. The control of t	er COL	erice is a significant of the si	(II-1)	(11-2)	(II-14)	(II-54)	(II-24)	(II-27)
Farbstoff nach allg. Formel (I)		(1-1)	(1-1)	(1-1)	(1-2)	(1-2)	(1-2)	(1-2)	(1-2)	(1-2)
Beispiel		579	280	581	582	583	584	585	586	587

Beispiel	Farbstoff nach allg. Formel (I)	Beispiel   Farbstoff nach allg. Formel (I)   Farbstoff nach allg. Formel (II)   Farbstoff nach Formel (G)	Farbstoff nach Formel (G)	Verhältnis
				(I):(II):(G)
588	(1-2)	(II-67)	(Ge-1)	70:20:10
589	(1-2)	(69-11)	(Gf-1)	65:20:15
290	(1-2)	(11-72)	(Gf-4)	66:22:12
591	(1-2)	(11-86)	(Ga-3)	60:20:20
592	(1-3)	(11-3)	(Ge-1)	73:20:7
593	(-3)	(11-7)	(9-95)	69:20:11
594	(1-3)	(II-27)	(Gf-2)	70:20:10
595	(1-3)	(11-86)	(Ga-1)	67:22:11
596	(1-4)	(11-4)	(Gb-2)	72:20:8
597	(1-4)	(11-8)	(Gf-2)	70:20:10
598	(1-4)	(II-17)	(Ge-1)	73:22:5
669	(1-5)	(11-4)	(Ge-1)	72:20:8
009	(1-5)	(11-17)	(Gb-2)	73:20:7
601	(9-1)	(1-1)	(Gb-3)	70:20:10
602	(9-1)	(II-3)	(Gf-3)	67:22:11
603	(9-1)	(II-24)	(Ge-1)	72:20:8
604	(9-1)	(II-27)	(Gp-2)	66:20:14
605	(9-1)	(II-67)	(Ga-3)	66:17:17
909	(9-1)	(II-72)	(Gf-4)	63:22:15

	wo	03/0	8073	, 			,			120						PCT/EP	03/02
Verhältnis	(I):(II):(G)	67:22:11	70:20:10	73:18:9	67:20:13	66:21:13	65:20:15	67:22:11	66:20:14	68:20:12		67:22:11	67:20:13	66:17:17	70:22:8	70:20:10	
Farbstoff nach Formel (G)		(Gc-4)	(Ge-1)	(Gb-2)	(Gf-1)	(Gp-2)	(Gf-4)	(Ga-1)	(Gf-3)	(GP-5)		(Gb-2)	(Ga-1)	(Gf-2)	(Ge-1)	(Ge-1)	٠
Beispiel   Farbstoff nach allg. Formel (I)   Farbstoff nach allg. Formel (II)   Farbstoff nach Formel (G)		(II-41)	(11-1)	(II-2)	(II-3)	(11-7)	(11-26)	(11-67)	(II-72)	(II-1)		(11-2)	(II-3)	(11-7)	(II-67)	(II-1)	
Farbstoff nach allg. Formel (I)	!	(9-1)	(1-7)	(L-1)	(2-1)	(1-7)	(2-1)	(1-1)	(L-1)	**************************************	extoso	(1-24)	(1-24)	(1-24)	(1-24)		Next, SO, Next.
Beispiel		209	809	609	610	611	612	613	614	615		616	617	618	619	620	

WO 03/080739 PCT/EP03/02836 121

Formel (G) Verhältnis	(I):(II):(G)	65:20:15	67:22:11	67:20:13	68:22:10	68:20:12		69:20:11	67:22:11	66:18:16	70:20:10	72:20:8		66:20:14	68:20:12	72:18:10	67:20:13
Farbstoff nach Formel (G)		(Gf-2)	(Ga-1)	(GP-2)	(Gb-2)	(G-d5)		(Gp-5)	(Ga-1)	(Gf-2)	(Ge-1)	(Ge-1)		(Gf-1)	(Ga-1)	(Gp-2)	(GP-2)
Farbstoff nach allg. Formel (II)		(II-2)	(11-3)	(II-7)	(II-67)	(II-1)		(II-2)	(II-3)	(1-1)	(11-67)	(11-1)		(II-2)	(II-3)	(I-I)	(II-67)
Beispiel   Farbstoff nach allg. Formel (I)		(6-1)	(6-1)	(1-9)	(6-1)	entoso	ev.cos (01-1)	(1-10)	(1-10)	(1-10)	(1-10)	0, 0, mx0007	skoso (stri)	( -11)	(1-11)	(1-11)	(1-11)
Beispiel		621	622	623	624	625		626	627	628	629	930		631	632	633	634

_			_	_	_			122					
Verhältnis	(I):(II):(G)	70:23:7	70:20:10	67:20:13	68:22:10	72:20:8	70:20:10	66:20:14	70:20:10	68:20:12	72:20:8	70 : 20 : 10	66:22:12
Farbstoff nach Formel (G)		(Ge-1)	(Gb-2)	(Gf-1)	(Ga-1)	(Ge-1)	(Gb-2)	(Gf-2)	(96-2)	(Gf-1)	(Ge-1)	(Gb-1)	(Gf-3)
Farbstoff nach allg. Formel (II)		(11-3)	(11-7)	(11-27)	(98-11)	(11-8)	(11-17)	(1-67)	(11-4)	(II-8)	(1)-17)	(II-1)	(II-3)
Beispiel Farbstoff nach allg. Formel (I)		(1-12)	(1-12)	(1-12)	(1-12)	Mangara Contraction of the state of the stat	(1-13)	(1-13)	and the first of the state of t	(1-14)	(1-14)	at/cot	(1-15)
Beispiel		635	929	637		639	640	641	642	643	644	645	646

Beispiel	Beispiel   Farbstoff nach allg. Formel (I)   Farbstoff nach allg. Formel (II)		Farbstoff nach Formel (G)	Verhältnis
				(I):(II):(G)
647	(1-15)	(11-20)	(Ge-1)	72:20:8
648	(1-15)	(II-27)	(Gb-1)	67:20:13
649	(1-15)	(11-67)	(Ga-3)	66:18:16
650	(1-15)	(11-72)	(Gf-4)	66:20:14
651	(1-15)	(II-81)	(Gf-3)	68:20:12
652	(1-15)	(II-41)	(Gc-4)	70:18:12
653	erono erono	(1-1)	(Ge-1)	72:20:8
654	(1-16)	(II-2)	(Gb-2)	70:20:10
655	(1-16)	(II-3)	(Ga-1)	68:20:12
929	(1-16)	(11-7)	(Gb-5)	66:20:14
657	(1-16)	(11-67)	(Gf-1)	66:17:17
028 028	erforce.	(II-1)	(Gb-5)	71 : 18 : 11
629	(1-17)	(II-2)	(Gb-2)	70:20:10
099	(1-17)	(II-3)	(Ga-1)	70:18:12
661	(1-17)	(1-1)	(Gf-2)	67:20:13

								124							
Verhältnis	(I):(II):(G)	72:18:10	67 : 20 : 13	68:20:12	68:18:14	65:20:15	70:20:10	68:22:10	70:20:10	67:20:13	66:22:12	65:22:13	67:20:13	68:20:12	67:22:11
Farbstoff nach Formel (G)		(Ge-1)	(Gb-5)	(Gb-2)	(Ga-1)	(Gf-1)	(Ge-1)	(Ge-1)	(Gb-2)	(Gf-1)	(Ga-2)	(Gf-4)	(Gf-3)	(Ga-1)	(Gd-2)
Farbstoff nach allg. Formel (II)		(II-67)	(II-1)	(II-2)	(II-3)	(1-7)	(II-67)	(11-1)	(II-2)	(II-3)	(1-7)	(II-14)	(II-26)	(II-67)	(II-72)
Beispiel Farbstoff nach allg. Formel (I)		(41-1)	months of the second of the se	(1-18)	(1-18)	(1-18)	(1-18)	erforce and the second section second second section second seco	(1-19)	(1-19)	(1-19)	(1-19)	(1-19)	(1-19)	(1-19)
Beispiel		662	663	664	999	999	667	899	699	670	671	672	673	674	675

	wo	03/080739						125				PCT
Verhältnis	(I):(II):(G)	67:22:11	65:20:15	68:20:12	70:20:10	66:22:12	65:20:15	68:20:12	66:20:14	67:20:13	67:22:11	68:22:10
Farbstoff nach Formel (G)		(Ge-1)	(GF-1)	(Ga-1)	(Gb-2)	(Gp-2)	(Ga-2)	(Gp-2)	(Gf-2)	(Ga-1)	(Gb-2)	(Ge-1)
Farbstoff nach allg. Formel (II)		(II-1)	(II-2)	(11-3)	(II-7)	(II-67)	(18-80)	(II-1)	(II-2)	(11-3)	(1-1)	(11-67)
Beispiel   Farbstoff nach allg. Formel (I)   Farbstoff nach allg. Formel (II)		artoso solos istorios	(1-20)	(1-20)	(1-20)	(1-20)	(1-20)	entrace of the last of the entrace of the last of the entrace of t	(1-21)	(1-21)	(1-21)	(1-21)
Beispiel		676	677	678	679	680	681	682	683	684	685	989

Verhältnis	(I):(II):(G)	72:20:8	67:20:13	68:20:12	70:20:10	67:22:11	65:20:15
Farbstoff nach Formel (G)		(Ge-1)	(Gf-1)	(Ga-1)	(Gb-2)	(Ge-2)	(Gd-1)
Beispiel   Farbstoff nach allg. Formel (I)   Farbstoff nach allg. Formel (II)   Farbstoff nach Formel (G)		([-1)	(II-2)	(II-3)	(II-7)	(11-67)	(08-11)
Farbstoff nach allg. Formel (I)		wrong with the second s	(1-22)	(1-22)	(1-22)	(1-22)	(1-22)
Beispiel		687	688	689	069	691	692

Weitere Farbstoff-Mischungen gemäß Beispiel 468 oder 469

Verhältnis	(I):(II):(G)	72:18:10
Farbstoff nach	Formel (G)	14, 14, 15, 15, 15, 15, 15, 15, 15, 15, 15, 15
Farbstoff nach	allg. Formel (II)	(1-1)
Beispiel Farbstoff nach	allg. Formel (I)	(1-1)
Beispiel		8693

Poission	Boissiel Corbetoff nach	Farhetoff nach	Farbstoff nach	Verhältnis
personal				10,111,11
	allg. Formel (I)	ormel (II)	Formel (G)	(1):(11):(2)
694	(1-1)	(11-2)	notion (e-so)	68:21:11
695	(1-1)	(1-7)	Co-so)	70:20:10
969	(1-1)	(11-54)	stoos (or-so)	70:18:12
269	(1-1)	(II-26)	(Ga-9)	72:17:11
869	(1-1)	(22-11)	(Ga-7)	73:18:9
669	(I-2)	(II-1)	(Ga-7)	72:18:10
700	(1-2)	(11-2)	(Ga-7)	68:21:11
701	(1-2)		(Ga-9)	70:20:10
702	(1-2)		(Ga-10)	70:18:12
703	(i-2)	(II-26)	(Ga-9)	72:17:11
704	(1-2)	(11-77)	(Ga-7)	73:18:9

Beispiel	Beispiel Farbstoff nach	Farbstoff nach	Farbstoff nach	Vernaltnis
	allg. Formel (I)	alig. Formel (II)	Formel (G)	(I):(II):(G)
705	(1-4)	(II-1)	(Ga-7)	72:18:10
902	(1-4)	(II-2)	(Ga-8)	68:21:11
707	(1-4)	(II-7)	(Ga-9)	70:20:10
208	(1-4)	(II-54)	(Ga-10)	70:18:12
709	(1-4)	(11-26)	(Ga-9)	72:17:11
710	(1-4)	(11-77)	(Ga-7)	73:18:9
711	(I-7)	(II-1)	(Ga-7)	72:18:10
712	(1-7)	(II-2)	(Ga-8)	68:21:11
713	(2-1)	(11-7)	(Ga-9)	70:20:10
714	(1-7)	(II-54)	(Ga-10)	70:18:12
715	(2-1)	(II-26)	(Ga-9)	72:17:11
716	(1-7)	(11-77)	(Ga-7)	73:18:9

Farbstoff-Mischungen gemäß Beispiel 473

Beispiel	Beispiel   Farbstoff nach allg. Formel (I)	Farbstoff nach allg. Formel (II) Farbstoff nach allg. Formel (G)	Farbstoff nach allg. Formel (G)	Verhältnis (I):(II):(G)
717	(1-1)	(II-1)	(Gf-2)	65:20:15
718	(I-2)	(II-3)	(Ge-1)	70:20:10
719	(9-1)	(II-41)	(Gf-3)	67:22:11

Verhältnis (I):(II):(G)	65:22:13	67:20:13	67:18:15	66:22:12	65:20:15	67:20:13	70:17:13	70:15:15	65:20:15
Farbstoff nach allg. Formel (G)	(Gd-2)	(Gf-1)	(Ga-3)	(Ga-4)	(Ga-2)	(Gp-5)	(Gb-3)	(Gf-3)	(Gd-1)
Farbstoff nach allg. Formel (II)	(II-14)	(II-15)	(II-17)	(II-54)	(II-83)	(11-85)	(11-76)	(L-11)	(11-38)
Beispiel   Farbstoff nach alig. Formel (I)	(1-7)	(1-24)		(1-10)	(1-16)	(1-17)	(1-18)	(1-20)	(1-21)
Beispiel	720 (	721		723			726		728

Farbstoff-Mischungen gemäß Beispiel 474

Beispiel	Farbstoff nach allg. Formel (I)	Farbstoff nach allg. Formel (II)	Verhältnis (I):(II)
729	(I-3)	(II-1)	70:30
730	(1-3)	(II-2)	67:33
731	(I-3)	(II-54)	70:30
732	(I-3)	(II-24)	75:25
733	(I-3)	(II-26)	70:30
734	(I-3)	(II-67)	72 : 28
735	(I-3)	(II-69)	75 : 25
736	(I-3)	(II-72)	68:32
737	(1-4)	(II-1)	67:33
738	(I-4)	(II-2)	65 : 35
739	(1-4)	(II-3)	75 : 25
740	(I-4)	(II-14)	68 : 32
741	(I-4)	(II-54)	70 : 30
742	(I-4)	(11-24)	76 : 24
743	(I-4)	(II-26)	72 : 28
744	(I-4)	(II-27)	77 : 23
745	(I-4)	(II-67) ·	73 : 27
746	(1-4)	(II-69)	70 : 30
747	(1-4)	(II-72)	70 : 30
748	(1-4)	(II-86)	80 : 20
749	(I-5)	(II-1)	70 : 30
750	(I-5)	(II-2)	67:33
751	(I-5)	(II-3)	72 : 28
752	(I-5)	(II-7)	70 : 30
753	(I-5)	(II-14)	66:34
754	(1-5)	(II-54)	68:32
755	(1-5)	(II-24)	75 : 25
756	(1-5)	(II-26)	73 : 27
757	(I-5)	(II-27)	75 : 25
758	(I-5)	(II-67)	72 : 28
759	(I-5)	(II-69)	70 : 30

WO 03/080739 PCT/EP03/02836 131

Beispiel	Farbstoff nach allg. Formel (I)	Farbstoff nach allg. Formel (II)	Verhältnis (I):(II)
<b>7</b> 60	(1-5)	(II-72)	70:30
<b>7</b> 61	(I-12)	(II-54)	70:30
762	(I-12)	(II-26)	75 : 25
<b>7</b> 63	(I-12)	(II-69)	68:32
764	(I-13)	(II-1)	75 : 25
765	(I-13)	(II-2)	67:33
766	(I-13)	(II-3)	70:30
767	(I-13)	(II-7)	72:28
768	(I-13)	(II-14)	65:35
769	(I-13)	(11-54)	68:32
770	(I-13)	(II-24)	73:27
771	(I-13)	(II-26)	72:28
772	(l-13)	(II-27)	75:25
773	(I-13)	(II-67)	70 : 30
774	(l-13)	(II-69)	68:32
775	(I-13)	(II-72)	70:30
776	(I-14)	(II-1)	72:28
777	(I-14)	(II-2)	68:32
778	(I-14)	(II-3)	72:28
779	(l-14)	(II-7)	70 : 30
780	(I-14)	(II-14)	66 : 34
781	(I-14)	(II-54)	70 : 30
782	(1-14)	(II-24)	75 : 25
783	(l-14)	(II-26)	72:28
784	(I-14)	(II-27)	74 : 26
785	(1-14)	(II-67)	72:28
786	(I-14)	(11-69)	68:32
787	(1-14)	(II- <b>7</b> 2)	72:28
788	(I-14)	(II-86)	75 : 25

Farbstoff-Mischungen gemäß Beispiel 475

Beispiel	Farbstoff nach allg. Formel (I)	Farbstoff nach allg. Formel (II)	Verhältnis (I):(II)
789	(1-4)	(II-4)	70 : 30
790	(I-5)	(II-17)	75 : 25
791	(I-12)	(II-1)	73 : 27
792	(I-12)	(II-2)	70 : 30
793	(I-12)	(II-24)	72 : 28
794	(I-12)	(II-67)	73:27
795	(I-12)	(II-72)	72 : 28
796	(I-12)	(II-45)	65 : 35
797	(I-13)	(11-4)	75 : 25
798	(I-14)	(II-17)	77 : 23

Farbstoff-Mischungen gemäß Beispiel 476

Farbstoff nach allg. Formel (II)   Farbstoff nach allg. Formel (G)   Verhätnis	(1):(11):(2)	(Gf-2) 66:20:14	(Gb-5) 67:20:13	(Gf-1) 65:20:15	(Ga-3) 60:25:15	(Ge-1) 70:20:10	(Ga-1) 65:22:13	(Gb-2) 70:20:10	(Gf-1) 66:20:14	(Ge-1) 70:22:8	(Gb-2) 70:20:10	(Gd-2) 67:20:13	(Gb-1) 65 : 25 : 10	(Ga-2) 65:20:15	(Gf-1) 67:18:15	(Gf-3) 66: 20: 14	(Gb-2) 67: 22: 11	
arbstoff nach allg. Formel (II)		(II-24)	(II-67)	(11-72)	(II-45)	(II-57)	(11-62)	(II-27)	(11-35)	(11-63)	(11-26)	(II-31)	(II-47)	(II-20)	(11-60)	(II-25)	(11-68)	(11-73)
Beispiel   Farbstoff nach allg. Formel (I)   F		(1-1)	(1-1)	(1-1)	(1-1)	(1-2)	(1-2)	(1-2)	(1-2)	(1-7)	1) (2-1)	(1-7)	(1-7)	(1-24)	(1-24)	(1-24)	(1-24)	(1-24)
Beispiel		799	800	801	802	803	804	802	806	807	808	808	810	811	812	813	814	815

Beispiel	Beispiel Farbstoff nach allg. Formel (I)   Farbstoff nach allg. Formel (II)   Farbstoff nach allg. Formel (II)   Vernaltnis	Farbstoff nach allg. Formel (II)	Farbstoff nach allg. Formel (G)	Vernalthis
				(I):(II):(G)
817 (1-10)	(1-10)	(69-11)	(Gb-2)	67:22:11
818 (1-10)	(1-10)	(69-11)	(Ga-1)	65:23:12
819 (1-10)	(1-10)	(11-74)	(Ga-2)	67:20:13

WO 03/080739 PCT/EP03/02836

Beispiel 820

10

70 Teile eines elektrolythaltigen Farbstoffpulvers, das den marineblauen Disazofarbstoff der Formel (I-2)

5 in 70%-igem Anteil enthält, 20 Teile eines elektrolythaltigen Farbstoffpulvers, das den scharlachroten Disazofarbstoff der Formel (II-9)

in 75%-igem Anteil enthält und 10 Teile eines elektrolythaltigen Farbstoffpulvers, das den gelben Disazofarbstoff der Formel (Ga-1)

in 70%-igem Anteil enthält, werden mechanisch miteinander gemischt.

WO 03/080739 PCT/EP03/02836

Die resultierende, erfindungsgemäße Farbstoffmischung liefert unter den für Reaktivfarbstoffe üblichen Färbebedingungen, beispielsweise auf Baumwolle, tiefschwarze Färbungen und Drucke.

5

### Beispiel 821

65 Teile eines elektrolythaltigen Farbstoffpulvers, das den marineblauen Disazofarbstoff der Formel (I-2) in 70%-igem Anteil enthält, 15 Teile eines elektrolythaltigen Farbstoffpulvers, das den scharlachroten Disazofarbstoff der 10 Formel (II-5)

in 75%-igem Anteil enthält und 20 Teile eines elektrolythaltigen Farbstoffpulvers, das den gelben Disazofarbstoff der Formel (Gf-1) 15

in 60%-igem Anteil enthält, werden in 750 Teilen Wasser gelöst und die erhaltene Farbstofflösung auf pH 5,5-6,5 eingestellt. Durch Eindampfen dieser Farbstofflösung erhält man eine Farbstoffmischung, die auf Baumwolle unter den für Reaktivfarbstoffe üblichen Färbebedingungen tiefschwarze Färbungen und Drucke liefert.

#### Beispiel 822

5

10

a) 419 Teile 4-(ß-Sulfatoethylsulfonyl)-anilin werden in 1000 Teilen Eiswasser und 268 Teilen 30%-iger Salzsäure suspendiert und durch Zutropfen von 258 Teilen 40%-iger Natriumnitritlösung diazotiert. Hierzu gibt man 319 Teile 1-Amino-8-hydroxy-naphthalin-3,6-disulfonsäure, 76,5 Teile 7-Amino-4-hydroxy-naphthalin-2-sulfonsäure und 32 Teile 2,4-Diaminobenzolsulfonsäure und kuppelt in erster Stufe bei pH 1 bis 1,3 unterhalb 20°C zu einer Mischung der drei Monoazofarbstoffe gemäß den Formeln (15-1), (17-3) und (Ga-3). Der angegebene pH-Bereich wird dabei durch Zusatz von festem Natriumhydrogencarbonat eingestellt und während der Kupplungsreaktion gehalten.

b) In einem zweiten, separaten Reaktionsgefäß werden 464 Teile 2-Methoxy-5-(ß-sulfatoethylsulfonyl)-anilin in 1350 Teilen Eiswasser und 269 Teilen 30%-iger Salzsäure suspendiert und durch Zutropfen von 259 Teilen 40%-iger Natriumnitritösung diazotiert. Anschließend wird der Nitritüberschuß mit Amidosulfonsäurelösung entfernt und die erhaltene Diazo-Suspension nach beendeter erster Kupplung zur Lösung der Monoazofarbstoffe aus a) gepumpt. Dann wird unterhalb 25°C mit Natriumcarbonat pH 5 – 6 eingestellt und die nach beendeter zweiter Kupplungsreaktion entstandene 70 : 20 : 10 - Mischung der drei Disazofarbstoffe (I-2), (II-10) und (Gb-1) durch Eindampfen im Vakuum bzw. durch Sprühtrocknung isoliert.

Alternativ kann die erhaltene Farbstofflösung auch durch Zusatz eines Phosphat-Puffers bei pH 5,5 – 6 gepuffert und durch weitere Verdünnung bzw. Konzentration als Flüssigmarke bestimmter Stärke eingestellt werden.

Die erhaltene, erfindungsgemäße Farbstoffmischung färbt Baumwolle in schwarzen Tönen.

## 20 Beispiel 823

10

15

25

a) 311 Teile 2-Methoxy-5-(ß-sulfatoethylsulfonyl)-anilin werden in 900 Teilen Eiswasser und 181 Teilen 30%-iger Salzsäure suspendiert und durch Zutropfen von 174 Teilen 40%-iger Natriumnitritösung diazotiert. Hierzu gibt man 319 Teile 1-Amino-8-hydroxy-naphthalin-3,6-disulfonsäure und kuppelt in erster Stufe bei pH 1 bis 1,3 unterhalb 20°C zu einem roten Monoazofarbstoff der Formel (15-3). Der angegebene pH-Bereich wird dabei durch Zusatz von festem Natriumhydrogencarbonat eingestellt und während der Kupplungsreaktion gehalten.

5 Nach beendeter erster Kupplung setzt man dem Reaktionsgemisch eine wässrige Lösung von 200 Teilen des scharlachroten Monoazofarbstoffs der Formel (17-4) und 94 Teilen des gelben Monoazofarbstoffs der Formel (Ga-4).

die durch Diazotierung von 161 Teilen 2-Amino-5-(ß-sulfatoethylsulfonyl)benzolsulfonsäure mit 77 Teilen 40%-iger Natriumnitritiösung in saurem Medium und anschließender Kupplung auf eine Mischung aus 70,5 Teilen 7-Amino-4-hydroxynaphthalin-2-sulfonsäure und 28 Teilen 2,4-Diaminobenzolsulfonsäure bei pH 1 – 2 erhalten wurde, hinzu.

15

- b) 406 Teile 4-(ß-Sulfatoethylsulfonyl)-anilin werden in 950 Teilen Eiswasser und 260 Teilen 30%-iger Salzsäure suspendiert und durch Zutropfen von 250 Teilen 40%-iger Natriumnitritlösung diazotiert. Nach Entfernung des Nitritüberschusses mit Amidosulfonsäurelösung wird die Diazosuspension zur Mischung der drei
- 20 Monoazofarbstoffe (15-3), (17-4) und (Ga-4) aus a) gepumpt und unterhalb 25°C mit Natriumcarbonat pH 5 – 6 eingestellt. Die nach beendeter Kupplungsreaktion

WO 03/080739 PCT/EP03/02836

140
entstandene 70 : 20 : 10 - Mischung der drei Disazofarbstoffe (I-23), (II-5) und (Gb-2)
wird anschließend durch Eindampfen im Vakuum bzw. durch Sprühtrocknung isoliert.

Die erhaltene, erfindungsgemäße Farbstoffmischung färbt Baumwolle in schwarzen Tönen.

### 10 Beispiel 824

5

562 Teile 4-(ß-Sulfatoethylsulfonyl)-anilin werden in 1300 Teilen Eiswasser und 360
Teilen 30%-iger Salzsäure suspendiert und durch Zutropfen von 346 Teilen 40%-iger
Natriumnitritiösung diazotiert. Nach Entfernung des Nitritüberschusses mit
Amidosulfonsäurelösung gibt man 79 Teile 7-Amino-4-hydroxy-naphthalin-2sulfonsäure und 32 Teile 2,4-Diaminobenzolsulfonsäure hinzu und kuppelt zunächst
in erster Stufe bei pH 1 bis 1,3 unterhalb 20°C zu einer Mischung von zwei
Monoazofarbstoffen gemäß den Formein (17-3) und (Ga-3). Der angegebene pHBereich wird dabei durch Zusatz von festem Natriumhydrogencarbonat eingestellt
und während der Kupplungsreaktion gehalten.

20

Nach beendeter erster Kupplung setzt man dem Reaktionsgemisch 707 Teile des Monoazofarbstoffs gemäß Formel (15-3) in Form einer wässrigen Lösung zu und stellt unterhalb 25°C mit Natriumcarbonat pH 5 – 6 ein. Die nach beendeter zweiter Kupplungsreaktion entstandene 70:20:10 -Mischung der drei Disazofarbstoffe (I-23), (II-9) und (Gb-3) wird durch Sprühtrocknung bzw. Eindampfen im Vakuum isoliert. Die erhaltene, erfindungsgemäße Farbstoffmischung färbt Baumwolle in schwarzen Tönen

$$\mathsf{NaO_3SO} \overset{\mathsf{O}}{\underset{\mathsf{N}}{\bigvee}} \overset{\mathsf{O}}{\underset{\mathsf{N}}} \overset{\mathsf{N}}{\underset{\mathsf{N}}} \overset{\mathsf{N}}{\overset{\mathsf{N}}} \overset{\mathsf{N}}{\overset{\mathsf{N}}} \overset{\mathsf{N}} \overset{\mathsf{N}}{\overset{\mathsf{N}}} \overset{$$

#### 10 Beispiel 825

5

a) 351 Teile 4-(ß-Sulfatoethylsulfonyl)-anilin werden in 825 Teilen Eiswasser und 225 Teilen 30%-lger Salzsäure suspendiert und durch Zutropfen von 216 Teilen 40%-lger Natriumnitritlösung diazotiert. Hierzu gibt man 319 Teile 1-Amino-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure und 60 Teile 7-Amino-4-hydroxy-naphthalin-2-

- sulfonsäure und kuppelt in erster Stufe bei pH 1 bis 1,3 unterhalb 20°C zu einer Mischung der beiden Monoazofarbstoffe gemäß den Formeln (15-1) und (17-3). Der angegebene pH-Bereich wird dabei durch Zusatz von festem Natriumhydrogencarbonat eingestellt und während der Kupplungsreaktion gehalten.
- 20 b) In einem zweiten, separaten Reaktionsgefäß werden 427 Teile 2,5-Dimethoxy-4-

(ß-sulfatoethylsulfonyl)-anilin in 1150 Teilen Eiswasser und 226 Teilen 30%-iger Salzsäure suspendiert und durch Zutropfen von 217 Teilen 40%-iger Natriumnitritlösung diazotiert. Anschließend wird der Nitritüberschuß mit Amidosulfonsäurelösung entfernt und die erhaltene Diazo-Suspension nach

25 beendeter erster Kupplung zur Lösung der beiden Monoazofarbstoffe aus a) gepumpt.

Dann wird unterhalb 25°C mit Natriumcarbonat pH 5 – 6 eingestellt und die nach beendeter zweiter Kupplungsreaktion erhaltene Farbstofflösung mit 225 Teilen eines

gelben Farbstoffs der Formel (Gf-2) versetzt. Die so entstandene 69 : 16 : 15 -

Mischung der drei Disazofarbstoffe (I-3), (II-50) und (Gf-2) kann durch Eindampfen im Vakuum bzw. durch Sprühtrocknung isollert werden.

5 Die so erhaltene, erfindungsgemäße Farbstoffmischung f\u00e4rbt Baumwolle in schwarzen T\u00f6nen.

# Beispiel 826

70 Teile eines elektrolythaltigen Farbstoffpulvers, das den grünstichig marineblauen
10 Disazofarbstoff der Formel (I-4)

in 70%-igem Anteil enthält und 30 Teile eines elektrolythaltigen Farbstoffpulvers, das 15 den scharlachroten Disazofarbstoff der Formel (II-12) WO 03/080739 PCT/EP03/02836

in ebenfalls 70%-igem Anteil enthält werden in 600 Teilen Wasser gelöst und die erhaltene Farbstofflösung auf pH 5,5-6,5 eingestellt. Durch Eindampfen dieser

5 Farbstofflösung erhält man eine binäre Farbstoffmischung, die auf Baumwolle unter den für Reaktivfarbstoffe üblichen Färbebedingungen tiefschwarze Färbungen und Drucke liefert.

## Beispiel 827

- a) 341 Teile 2,5-Dimethoxy-4-(ß-sulfatoethylsulfonyl)-anilin werden in 950 Teilen
  Eiswasser und 180 Teilen 30%-iger Salzsäure suspendiert und durch Zutropfen von
  173 Teilen 40%-iger Natriumnitritiösung diazotiert. Hierzu gibt man 319 Teile 1Amino-8-hydroxy-naphthalin-3,6-disulfonsäure und kuppelt in erster Stufe bei pH 1
  bis 1,5 unterhalb 20°C zu einem roten Monoazofarbstoff der Formel (15-2). Der
  angegebene pH-Bereich wird dabei durch Zusatz von festem
  Natriumhydrogencarbonat eingestellt und während der Kupplungsreaktion gehalten.

Nach beendeter erster Kupplung setzt man dem Reaktionsgemisch eine wässrige Lösung von 223 Teilen des scharlachroten Monoazofarbstoffs der Formel (17-4), die durch Diazotierung von 119 Teilen 2-Amino-5-(ß-sulfatoethylsulfonyl)-benzolsulfonsäure mit 57 Teilen 40%-iger Natriumnitritlösung in saurem Medium und anschließender Kupplung auf 79 Teile 7-Amino-4-hydroxy-naphthalin-2-sulfonsäure bei pH 1 – 2 erhalten wurde, hinzu.

b) In einem zweiten, separaten Reaktionsgefäß werden 433 Teile 2-Methoxy-5-methyl-4-(ß-sulfatoethylsulfonyl)-anilin in 1250 Teilen Eiswasser und 240 Teilen 30%-iger Salzsäure suspendiert und durch Zutropfen von 230 Teilen 40%-iger Natriumnitritiösung diazotiert. Anschließend wird der Nitritüberschuß mit Amidosulfonsäurelösung entfernt und die erhaltene Diazo-Suspension zur Lösung der Monoazofarbstoff-Mischung aus a) gepumpt.
Dann wird unterhalb 25°C mit Natriumcarbonat pH 5 – 6 eingestellt und die nach beendeter zweiter Kupplungsreaktion entstandene 76: 24 - Mischung der beiden

beendeter zweiter Kupplungsreaktion entstandene 76 : 24 - Mischung der beiden Disazofarbstoffe (I-5) und (II-51) durch Eindampfen im Vakuum bzw. durch Sprühtrocknung isoliert.

Die erhaltene, erfindungsgemäße binäre Farbstoffmischung färbt Baumwolle in schwarzen Tönen.

## Beispiel 828

10

15

20

25

Eine analog zur in Beispiel 827 beschriebenen Verfahrensweise hergestellte binäre Mischung von 1021 Teilen des marineblauen Disazofarbstoffs der Formel (I-23) und

145

335 Teilen des scharlachroten Disazofarbstoffs der Formel (II-5) wird mit 168 Teilen des gelben Disazofarbstoffs der Formel (Ge-1)

versetzt, auf einen pH-Wert von 5,5 – 6,5 eingestellt und durch Eindampfen der

wässrigen Lösung isoliert. Die resultierende, erfindungsgemäße Farbstoffmischung
färbt Baumwolle in schwarzen Tönen.

## Beispiel 829

15

70 Teile eines elektrolythaltigen Farbstoffpulvers, das den marineblauen Disazofarbstoff der Formel (I-6)

(1-0)

in 70%-igem Anteil enthält, 18 Teile eines elektrolythaltigen Farbstoffpulvers, das den scharlachroten Disazofarbstoff der Formel (II-9) in 75%-igem Anteil enthält und 12 Teile eines elektrolythaltigen Farbstoffpulvers, das den gelben Disazofarbstoff der Formel (Gf-3)

WO 03/080739 PCT/EP03/02836

in 70%-igem Anteil enthält, werden wie in Beispiel 820 beschrieben miteinander gemischt.

5 Die resultierende, erfindungsgemäße Farbstoffmischung liefert unter den für Reaktivfarbstoffe üblichen Färbebedingungen sowie mit gegenüber dem Standardverfahren reduzierter Salzmenge, beispielsweise auf Baumwolle, tiefschwarze Färbungen.

## 10 Beispiel 830

Eine analog zur in Beispiel 825 beschriebenen Verfahrensweise hergestellte binäre Mischung von 1012 Teilen des marineblauen Disazofarbstoffs der Formel (I-7) und 290 Teilen des scharlachroten Disazofarbstoffs der Formel (II-52) wird mit 145 Teilen des gelben Disazofarbstoffs der Formel (Ga-2) versetzt, auf einen pH-Wert von 5,5 –

15 6,5 eingestellt und durch Eindampfen der wässrigen Lösung isoliert. Die resultierende, erfindungsgemäße Farbstoffmischung f\u00e4rbt Baumwolle in schwarzen T\u00f6nen.

Beispiel 831

5

10

927 Teile 2-Methoxy-5-(&-sulfatoethylsulfonyl)-anilin werden in 2700 Teilen Eiswasser und 540 Teilen 30%-iger Salzsäure suspendiert und durch Zutropfen von 519 Teilen 40%-iger Natriumnitritlösung diazotiert. Hierzu gibt man 319 Teile 1-Amino-8-hydroxy-naphthalin-3,6-disulfonsäure, 77 Teile 7-Amino-4-hydroxy-naphthalin-2-sulfonsäure und 32 Teile 2,4-Diaminoberzolsulfonsäure und kuppelt zunächst in erster Stufe bei pH 1 bis 1,3 unterhalb 20°C zu einer Mischung von drei Monoazofarbstoffen gemäß den Formeln (15-3), (17-5) und (Ga-5). Der angegebene pH-Bereich wird dabei durch Zusatz von festem Natriumhydrogencarbonat eingesteilt und während der Kupplungsreaktion gehalten.

Nach beendeter erster Kupplung wird unterhalb 25°C mit Natriumcarbonat pH 5 – 6 eingestellt und die nach beendeter zweiter Kupplungsreaktion entstandene 70 : 20 : 10 - Mischung der drei Disazofarbstoffe (I-25), (II-66) und (Gb-4) durch Sprühtrocknung isoliert.
Die erhaltene, erfindungsgemäße Farbstoffmischung f\u00e4rbt Baumwolle in schwarzen

Die erhaltene, erfindungsgemäße Farbstoffmischung farbt Baumwolle in schwarzer 

70 Tönen.

WO 03/080739 PCT/EP03/02836

Beispiele 832 bis 1186

- Die nachfolgenden Tabellenbeispiele beschreiben weitere erfindungsgemäße 5 Mischungen der Farbstoffe der allgemeinen Formeln (I) und (II) bzw. (I) , (II) und (G) die ieweils in Form der Natriumsalze angeführt sind. Die Mischungsverhältnisse sind in Gewichtsprozent angegeben. Die Farbstoffmischungen liefern nach den für Reaktivfarbstoffen üblichen Färbemethoden, beispielsweise auf Baumwolle, graue bis tiefschwarze Färbungen.
- 10

Farbstoff-Mischungen gemäß Beispiel 820 oder 821

Farbstoff	Farbstorf-Mischungen german Beispiel 620 oder 621 Beispiel   Farbstoff nach allg. Formel (II)   Farbstoff nach Formel (G)	oder 821 Farbstoff nach allg. Formel (II)	Farbstoff nach Formel (G)	Verhältnis
				(I):(II):(G)
832	(1-2)	(6-11)	(Ga-2)	63:19:18
833	(1-2)	(6-11)	(Ga-3)	68:20:12
834	(1-2)	(6-II)	swing (see)	64:20:16
835	(1-2)	(6-11)	(Gb-2)	67:20:13
836	(1-2)	(6-II)	syloso show the state of the st	70:20:10
837	(1-2)	(6-1)	The state of the s	65:18:17

Beispiel	Beispiel   Farbstoff nach allg. Formel (I)   Farbstoff nach allg. Formel (II)   Farbstoff nach Formel (G)	Farbstoff nach allg. Formel (II)	Farbstoff nach Formel (G)	Verhältnis
				(I):(II):(G)
838	(1-2)	(6-1)	1,00 0-50 MC000	65:20:15
839	(1-2)	(6-11)	(Ge-1)	70:20:10
840	(1-2)	(6-1)	(Gf-1)	63:18:19
841	(i-2)	(6-1)	Stories (day)	70 : 18 : 12
842	(1-2)	(11-5)	(Ga-1)	67:20:13
843	(1-2)	(1-5)	(Ga-2)	65:20:15
844			(Ga-3)	67:20:13
845	(1-2)	(1-5)	(Ga-6)	64:20:16
846			(Gb-2)	68:20:12
847	(1-2)	(1-5)	(Gb-3)	70:20:10
848		(1-5)	(GP-2)	67:20:13
849		(1-5)	(Gc-1)	66:17:17
		(11-5)	(Gd-1)	65:20:15
851	(1-2)	(1-5)	(Ge-1)	72:18:10

		-		_	152			
Verhältnis (I):(II):(G)	66 : 18 : 16	65:20:15	67:20:13	70:20:10	64:20:16	72:16:12	75:15:10	70:20:10
Farbstoff nach Formel (G)	150 00 (8-20)	(Ga-1)	(Gb-2)	(Ge-1)	(Gf-2)	(Ga-1)	(Gb-3)	Total and the state of the stat
Beispiel   Farbstoff nach allg. Formel (I)   Farbstoff nach allg. Formel (II)   Farbstoff nach Formel (G)	(II-51)	(II-52)	(II-52)	(II-52)	(II-52)	de de la constant de	(II-53)	(11-53)
Farbstoff nach allg. Formel (I)	(f-2)	(1-2)	(1-2)	(1-2)	(1-2)	(1-2)	(1-2)	(1-2)
Beispiel	865			898	869	870	871	872

Verhältnis (I):(II):(G)	68:20:12	65:20:15	67:20:13	64:20:16	70:18:12	70:20:10	67:20:13	66:17:17	65:20:15	70:20:10	65:18:17	68:20:12
Farbstoff nach Formel (G)	(Ga-1)	(Ga-2)	(Ga-3)	(Ga-6)	(Gb-2) 7	(Gb-3) 7	(Gb-5)	(Gc-1) 6	(Gd-1) 6	(Ge-1) 7	(GF-1) 6	(Gf4)
Farbstoff nach allg. Formel (II)	The state of the s	(II-16)	(11-16)	(II-16)	(11-16)	(11-16)	(11-16)	(11-16)	(11-16)	(11-16)	(11-16)	(II-16)
Beispiel   Farbstoff nach allg. Formel (I)	(1-2)	(I-2)	(1-2)	(1-2)	(1-2)	(1-2)	(1-2)	(1-2)	(1-2)	(1-2)	(1-2)	(1-2)
Beispiel	873	874	875	876	877		879	880	881	882	883	884

Verhältnis (I):(II):(G)	66:18:16	70:18:12	67:18:15	68:20:12	70:18:12	70:20:10	65:18:17	67:20:13
Farbstoff nach Formel (G)	(6a-3)	(Gb-3)	(Gc-3)	(Ga-1)	(Gb-2)	(Ge-1)	(Gf-2)	(Ga-2)
Beispiel   Farbstoff nach allg. Formel (I)   Farbstoff nach allg. Formel (II)   Farbstoff nach Formel (G)	The street of th	(11-55)	(11-55)	To the season of	(11-56)	(11-56)	(11-56)	Section (a.e.)
Farbstoff nach allg. Formel (I)	(4-2)	(1-2)	(1-2)	(1-2)	(1-2)	(1-2)	(1-2)	(1-2)
Beispiel	885	886	887	888	889	890	891	892

							155					
Verhältnis	(I):(II):(G)	72:17:11	70:20:10	66:17:17	68:20:12	70:18:12	70:20:10	65:17:18	67 : 20 : 13	72:16:12	70:20:10	65:20:15
Farbstoff nach Formel (G)		(Gb-2)	(Ge-1)	(Gf-1)	(Ga-1)	(Gb-2)	(Ge-1)	(Gf-2)	(Ga-1)	(Gb-2)	(Ge-1)	(Gf-1)
Beispiel   Farbstoff nach allg. Formel (I)   Farbstoff nach allg. Formel (II)   Farbstoff nach Formel (G)		(II-19)	(II-19)	(6	The state of the s	(II-58)	(II-58)	(11-58)	silver to the second se	(11-21)	(II-21)	(II-21)
Farbstoff nach allg. Formel (I)		(1-2)	(I-2)	(1-2)	(1-2)	(1-2)	(1-2)	(1-2)	(i-2)	(1-2)	(I-2)	(I-2)
Beispiel		893	894	895	896	897	868	899	006	901	902	903

Verhältnis	(1).(11).(0)	68:20:12	71:17:12	70:20:10	65:18:17	66:20:14	67:20:13	70:18:12	70:20:10
Farbstoff nach Formel (G)		(Ga-2)	(Gb-2)	(Ge-1)	(GF-1)	(GF2)	(Ga-1)	(Gb-2)	(Ge-1)
Farbstoff nach allg. Formel (II)   Farbstoff nach Formel (G)		estores to the state of the sta	(II-61)	(II-61)	(II-61)	The second secon	Action (1997)	(II-64)	(II-64)
Beispiel   Farbstoff nach allg. Formel (I)		(1-2)	(1-2)	(1-2)	(1-2)	(4-2)	(1-2)	(1-2)	(1-2)
Beispiel		904	902	906	206	8 0 6	606	910	911

					1	157					
Verhältnis (I):(II):(G)	66:17:17	67:20:13	70:18:12	70:20:10	65:18:17	70 : 18 : 12	73:15:12	70:20:10	65:20:15	67:18:15	70:18:12
Farbstoff nach Formel (G)	(Gf-1)	(Ga-2)	(Gb-2)	(Ge-1)	(Gf-2)	(Ga-1)	(Gb-2)	(Ge-1)	(GF-1)	(Ga-1)	(Ge-1)
Farbstoff nach allg. Formel (II)	(II-64)	and the second s	(11-65)	(11-65)	(9-11)	artor on a source of the sourc	(9-11)	(9-11)	(9-11)	(99-11)	(99-11)
Beispiel   Farbstoff nach allg. Formel (I)   Farbstoff nach allg. Formel (II)   Farbstoff nach Formel (G)	(1-2)	(1-2)	(1-2)	(1-2)	(1-2)		(1-2)	(1-2)	(1-2)	(1-2)	(1-2)
Beispiel	912	913	914	915					920		922

							158			
Verhältnis	(I):(II):(G)	67:15:18	65:20:15	66:22:12	66:23:11	63:20:17	68:22:10	66 : 21 : 13	68:20:12	69:20:11
Farbstoff nach Formel (G)		(Gf-1)	(Ga-1)	(Gb-2)	(Ge-1)	(Gf-2)	(Ge-1)	(Ga-2)	(Gb-2)	(Ge-1)
Beispiel   Farbstoff nach allg. Formel (I)   Farbstoff nach allg. Formel (II)   Farbstoff nach Formel (G)		(99-11)	The control of the co		(II-28)	(8)	Yazor area (see	The control level of the second of the secon	(02-11)	(01-10)
Farbstoff nach allg. Formel (I)		(I-2)	(2-1)	(I-2)	(I-2)	(1-2)	(Z-1)	(Z-1)	(I-2)	(1-2)
Beispiel		923	924	925	926	927	928	929	930	931

Verhältnis	(I):(II):(G)	65:18:17	67:20:13	65:20:15	70:20:10	65:18:17	67 : 18 : 15
Farbstoff nach Formel (G)		(Gf-1)	(6a-2)	(Ga-2)	(Ge-1)	(Gf-2)	1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000 100
Beispiel Farbstoff nach allg. Formel (I) Farbstoff nach allg. Formel (II) Farbstoff nach Formel (G)		(01-10)	To or	Total State of the	(II-32)	(11-32)	story to me
Farbstoff nach allg. Formel (I)		(1-2)	(1-2)	(1-2)	(1-2)	(1-2)	(1-2)
Beispiel		932	933	934	935	936	937

Verhältnis (I):(II):(G)	67 : 18 : 15	66:17:17	72:18:10	67:18:15	70:15:15
Farbstoff nach Formel (G)	(Ga-1)	(Gf-1)	(Ge-1)	(Ga-1)	(Gb-2)
Farbstoff nach allg. Formel (II)   Farbstoff nach Formel (G)	ada Com	(11-34)	(II-34)	Mary Control of Contro	electron and con-
Beispiel Farbstoff nach allg. Formel (I)	(1-2)	(1-2)	(1-2)	(1-2)	(1-2)
Beispiel	938	939	940	941	942

Verhältnis (I):(II):(G)	75:15:10	66:20:14	65:20:15
Farbstoff nach Formel (G)	(Ge-2)	(Gf-1)	(6f-2)
Beispiel Farbstoff nach allg. Formel (I) Farbstoff nach allg. Formel (II) Farbstoff nach Formel (G)	affect (see)	The street of th	with the second
Farbstoff nach allg. Formel (I)	(1-2)	(1-2)	(1-2)
Beispiel	943	944	945

Verhältnis (I):(II):(G)	70:18:12	67:18:15	64:20:16
Farbstoff nach Formel (G)	(Gf-3)	wroso (res)	(6-3)
Farbstoff nach allg. Formel (II) Farbstoff nach Formel (G)		of contract of con	adar Com
Beispiel Farbstoff nach allg. Formel (I)	(4-2)	(1-2)	(1-2)
Beispiel	946	947	948

Verhältnis	(I):(II):(G)	66 : 22 : 12	65:20:15	67:22:11	63:20:17	60 : 25 : 15	68:22:10
Farbstoff nach Formel (G)		(Gb-2)	(Ga-1)	(Ge-1)	(Gf-1)	(Ga-1)	(Ge-1)
Beispiel   Farbstoff nach allg. Formel (I)   Farbstoff nach allg. Formel (II)   Farbstoff nach Formel (G)		the state of the s	The state of the s	(II-87)	(11-87)	Alcock	(11-88)
Farbstoff nach allg. Formel (I)		(1-2)	(i-2)	(1-2)	(1-2)	(1-2)	(1-2)
Beispiel		949	950	951	952	953	954

Verhältnis	65:20:15	67 : 20 : 13	65 : 20 : 15	65:20:15
Farbstoff nach Formel (G)	(Gf-2)	(Gb-2)	(69-2)	(69-2)
Farbstoff nach allg. Formel (II)	100 Cod	100 to 1	action and action action and action action and action action and action acti	weder of the second of the sec
Beispiel Farbstoff nach allg. Formel (I) Farbstoff nach allg. Formel (II) Farbstoff nach Formel (G)	(1-2)	(1-2)	(1-2)	(1-2)
Beispiel	955	956	957	958

					0.0									
Verhältnis (I):(II):(G)	70:20:10	68:20:12	65:20:15	65:18:17	70:20:10	68:19:13	72:20:8	70:20:10	67:20:13	68:20:12	70:22:8	70:20:10	72:22:6	71:21:8
Farbstoff nach Formel (G)	(GF-3)	(Ga-1)	(Gf-2)	(Gf-1)	(Ge-2)	(Ga-2)	(Ge-1)	(Gb-2)	(Gf-1)	(Ga-1)	(Gb-2)	(Gf-2)	(Ge-1)	(Ge-1)
Beispiel   Farbstoff nach allg. Formel (I)   Farbstoff nach allg. Formel (II)   Farbstoff nach Formel (G)	and the second s	(II-12)	(11-16)	(11-19)	(11-65)	(01-10)	(11-10)	(II-12)	(99-11)	(11-87)	(09-11)	(II-51)	(11-55)	(11-50)
Farbstoff nach allg. Formel (I)	(1-2)	(1-23)	(1-23)	(1-23)	(1-23)	(1-23)	(1-3)	(-3)	(-3)	(1-3)	(1-4)	(1-4)	(1-4)	(-5)
Beispiel	626	096	961	962	963	964	965	996	296	896	696	970	971	972

	wo	03/0	8073	9						16	i6						P	CT/E	P03/0	2836
	Verhältnis (f):(II):(G)	70:23:7	70:20:10	68:21:11	72:20:8	68:20:12	67:17:16	65:20:15	67:22:11	69:20:11	70:20:10	68:22:10	70:20:10	72:18:10	67:20:13	65:22:13	65:20:15	67:22:11	68:20:12	67:20:13
	Farbstoff nach Formel (G)	(Gb-2)	(Gb-3)	(Gf-3)	(Ge-1)	(Gb-1)	(Ga-3)	(GF4)	(Gc-4)	(Gf-3)	(Gc-4)	(Gf-3)	(Ge-1)	(Gb-2)	(Gf-1)	(Ga-2)	(Gf-4)	(Ga-1)	(Gf-3)	(Ga-1)
	Beispiel Farbstoff nach allg. Formel (I) Farbstoff nach allg. Formel (II) Farbstoff nach Formel (G)	(92-11)	(6-11)	(II-10)	(II-53)	(99-11)	(II-28)	(11-32)	(11-75)	(11-78)	(92-11)	(II-40)	(6-11)	(9-11)	(11-12)	(11-16)	(11-65)	(11-70)	(11-34)	(6-11)
	Farbstoff nach allg. Formel (I)	(1-5)	(9-1)	(9-1)	(9-1)	(9-1)	(9-1)	(9-1)	(9-1)	(9-1)	(9-1)	(1-6)	(1-7)	(1-7)	(1-7)	(1-7)	(1-7)	(7-1)	(1-7)	(1-25)
	Beispiel	973	974	975	926	226	826	979	086	981	982	983	984	985	986	286			066	991

Verhältnis	(I):(II):(B)	67:22:11	70:20:10	66:17:17	68:18:14	67:22:11		65:20:15	70:20:10	67:20:13	68:22:10	68:20:12	65:20:15	66:18:16	70:20:10	67:22:11
Farbstoff nach Formel (G)		(Gb-2)	(Ge-1)	(Gf-2)	(Gf-1)	(Ga-1)		(Gf-2)	(Ge-1)	(Ga-2)	(Gp-2)	(Gb-2)	(Gf-1)	(Gf-2)	(Ge-1)	(Ga-1)
Farbstoff nach allg. Formel (II)   Farbstoff nach Formel (G)		(3-11)	(II-12)	(11-16)	(11-70)	(6-11)		(II-5)	(II-12)	(II-16)	(01-10)	(6-11)	(9-11)	(II-16)	(11-65)	(II-70)
Beispiel Farbstoff nach allg. Formel (I)		(1-25)	(1-25)	(1-25)	(1-25)	Second Mooth	WOOD NA DECINA	(1-26)	(1-26)	(1-26)	(1-26)	Wicoso Source So	(1-27)	(1-27)	(1-27)	(1-27)
Beispiel		992	993	994	366	966		266	866	666	1000	1001	1002	1003	1004	1005

Verhältnis	(I):(II):(B)	72:20:8	66:20:14	72:18:10	68:20:12	70:20:10	70:23:7	70:20:10	67:20:13	68:21:11	72:20:8	70:20:10
Farbstoff nach Formel (G)		(Ge-2)	(Gf-1)	(Gb-2)	(Ga-1)	(Ge-1)	(Ge-1)	(Gb-2)	(Gf-1)	(Ga-1)	(Ge-1)	(Gb-2)
Farbstoff nach allg. Formel (II)		(6-11)	(1-5)	(11-12)	(11-16)	(11-70)	(II-10)	(II-12)	(99-11)	(1-87)	(II-51)	(11-55)
Beispiel   Farbstoff nach allg. Formel (I)   Farbstoff nach allg. Formel (II)   Farbstoff nach Formel (G)		ericeo (mark)	(1-11)	(1-11)	(1-11)	(1-11)	wrozo chi	(1-12)	(1-12)	(1-12)	NO. CO. CO. CO. CO. CO. CO. CO. CO. CO. C	(1-13)
Beispiel		1006	1007	1008	1009	1010	1011	1012	1013	1014	1015	1016

Verhältnis	(I):(II):(G)	70:20:10	69:20:11	70 : 20 : 10	68:20:12	72:20:8	68:20:12	68:17:15	66:20:14	69:20:11	70:18:12	70:20:10	68:22:10
Farbstoff nach Formel (G)		(Gb-2)	(Gf-1)	(Gb-3)	(Gf-3)	(Ge-1)	(Gb-1)	(Ga-3)	(Gf-4)	(Gc-4)	(Gf-3)	(Gc-4)	(Gf-3)
Farbstoff nach allg. Formel (II)		(II-50)	(II-51)	(6-11)	(11-10)	(II-53)	(99-11)	(II-28)	(II-32)	(11-75)	(II-78)	(62-11)	(II-82)
Beispiel   Farbstoff nach allg. Formel (I)   Farbstoff nach allg. Formel (II)   Farbstoff nach Formel (G)		arcoco, har the hold the property of the hold t	(1-14)	WCOO	(1-15)	(1-15)	(1-15)	(1-15)	(1-15)	(1-15)	(1-15)	(1-15)	(1-15)
Beispiel		1017	1018	1019	1020	1021	1022	1023	1024	1025	1026	1027	1028

		03/080739			_	_	170					PCT/EP03	70283
Verhältnis	(I):(II):(G)	68:20:12	70:20:10	70:20:10	66:20:14	67:17:16	75:17:8	70:20:10	70:18:12	67:20:13	72:18:10	68:20:12	70:20:10
Farbstoff nach Formel (G)		(Ga-1)	(Gb-2)	(Ge-1)	(Gf-1)	(Gf-2)	(Ge-2)	(Ge-1)	(Ga-1)	(Gf-2)	(Gb-2)	(Ga-1)	(Gb-2)
Farbstoff nach allg. Formel (II)		( <del>c</del> -1)	(1-5)	(II-12)	(II-16)	(11-70)	(6-1)	(1-5)	(11-12)	(11-16)	(11-70)	(6-1)	(1-5)
Beispiel Farbstoff nach allg. Formel (I) Farbstoff nach allg. Formel (II) Farbstoff nach Formel (G)		articon (right) from extrapo	(1-16)		(1-16)	(1-16)	arcaso arcaso	(1-17)			(1-17)	wicos) who is the second	(1-18)
Beispiel		1029	1030		1032		1034					1039	1040

_								1/1	_			_			
Verhältnis	(1):(11):(0)	72:18:10	65:20:15	70:20:10	69:20:11	70:20:10	67:20:13	68:20:12	67:20:13	67:20:13	68:20:12	67:22:11	70:20:10	65:20:15	68:20:12
Farbstoff nach Formel (G)		(Ge-1)	(Gf-1)	(Ge-2)	(Ga-1)	(Gb-2)	(Gf-1)	(Gf-4)	(Ga-2)	(Gf-3)	(Ge-1)	(Gd-2)	(Ge-2)	(Gf-1)	(Ga-1)
Beispiel   Farbstoff nach allg. Formel (I)   Farbstoff nach allg. Formel (II)   Farbstoff nach Formel (G)		(II-12)	(II-16)	(II-70)	(6-II)	(1-5)	(11-12)	(11-52)	(11-16)	(9-11)	(11-70)	(II-34)	(6-1)	(1-5)	(II-12)
Farbstoff nach allg. Formel (I)		(1-18)	(1-18)	(1-18)	wicos Single Sin	(1-19)	(1-19)	(1-19)	(1-19)	(1-19)	(1-19)	(1-19)	articon to the state of the sta	(1-20)	(1-20)
Beispiel		1041	1042	1043	1044	1045	1046	1047	1048	1049	1050	1051	1052	1053	1054

						_	_	172				_		
Verhältnis	(I):(II):(G)	69:20:11	68:22:10	66:20:14	67 : 20 :13	66:20:14	70:20:10	67:22:11	68:22:10	72:20:8	66:20:14	69:20:11	70:20:10	67:22:11
Farbstoff nach Formel (G)		(Gb-2)	(Ge-1)	(Ga-2)	(Ga-1)	(Gf-2)	(Ge-1)	(Gb-2)	(Ge-2)	(Ge-2)	(Gf-1)	(Ge-1)	(Gb-2)	(Ga-1)
Beispiel   Farbstoff nach allg. Formel (I)   Farbstoff nach allg. Formel (II)   Farbstoff nach Formel (G)		(11-16)	(11-70)	(11-39)	(6-1)	(1-5)	(II-12)	(11-16)	(01-70)	(6-1)	(11-5)	(II-12)	(II-16)	(11-70)
Farbstoff nach allg. Formel (I)		(1-20)	(1-20)	(1-20)	1,000 100 100 100 100 100 100 100 100 10	(1-21)	(1-21)	(1-21)	(1-21)	witch the second	(i-22)	(1-22)	(1-22)	(1-22)
Beispiel		1055	1056	1057	1058	1059	1060	1061	1062	1063	1064	1065	1066	1067

seispiei rarosio	off nach allg. Formel (I)	Farbstoff nach allg. Formel (II)	Farbston nach Formel (G)	(I):(II):(G)
1068 (1-22)		(11-39)	(Gd-1)	65:20:15

Weitere Farbstoff-Mischungen gemäß Beispiel 820 oder 821

Verhältnis (I):(II):(G)	72:18:10	68:21:11	70:20:10
Farbstoff nach Formel (G)	October 1 to 10 to	ogow two costs (e-es)	Tank (see a)
Farbstoff nach allg, Formel (II)	(6-1)	(II-5)	(II-12)
Beispiel Farbstoff nach		(1-1)	(1-1)
Beispiel	1069	1070	1071

Verhältnis (I):(II):(G)	70:18:12	72:17:11	73:18:9	72:18:10	68:21:11	70:20:10	70:18:12	72:17:11	73:18:9	72:18:10	68:21:11	70:20:10	70:18:12	72:17:11	73:18:9
Farbstoff nach Formel (G)	artos (0.449)	(Ga-9)	(Ga-7)	(Ga-7)	(Ga-8)	(Ga-9)	(Ga-10)	(Ga-9)	(Ga-7)	(Ga-7)	(Ga-8)	(Ga-9)	(Ga-10)	(Ga-9)	(Ga-7)
Farbstoff nach allg. Formel (II)	(11-16)	(9-11)	(11-78)	(6-11)	(II-5)	(II-12)	(II-16)	(9-11)	(11-78)	(6-11)	(9-1)	(11-12)	(11-16)	(9-1)	(11-78)
Beispiel Farbstoff nach allg. Formel (I)	(1-1)	(1-2)	(1-2)	(1-4)	(1-4)	(14)	(1-4)	(1-4)	(1-4)	(2-1)	(1-1)	(1-7)	(1-7)	(1-7)	(1-7)
Beispiel	1072	1073	1074	1075	1076	1077	1078	1079	1080	1081	1082	1083	1084	1085	1086

Farhstoff-Mischungen gemäß Beispiel 825

	Beisnie   Farbstoff nach allg. Formel (I)   Farbstoff nach allg. Formel (II)   Farbstoff nach allg. Formel (G)   Verhältnis	(l):(l):(G)	(Ga-1) 68:18:14	(Ge-1) 70:20:10	(Gb-2) 70:18:12	(Gf-3) 68:20:12	(Gd-2) 65:22:13	(Gf-2) 67:18:15	(GF-1) 67:18:15	(Gd-1) 65:20:15
Farbstoff-Mischungen gemals Beispiel 825	Farbstoff nach allg. Formel (I) Farbsto	,	(1-10)	(1-23)	(1-50)	(1-82)	(1-52)	(II-51)	(11-43)	(11-79)
Farbstoff-	Beispiel		1087	1088	1089	1090	1091	1092	1093	1004

176 Farbstoff-Mischungen gemäß Beispiel 826

Beispiel	Farbstoff	nach	allg.	Farbstoff	nach	allg.	Verhältnis
	Formel (I)			Formel (II)			(I):(II)
1095	(l-3)			(II-9)			70:30
1096	(I-3)			(II-5)			67 : 33
1097	(I-3)			(II-16)			70:30
1098	(I-3)			(II-19)			73:27
1099	(I-3)			(II-65)			72:28
1100	(I-3)			(II-6)			70:30
1101	(I-3)			(II-70)			75 : 25
1102	(I-3)			(II-34)			68:32
1103	(I-4)			(II-9)			67:33
1104	(I-4)			(II-5)			65:35
1105	(1-4)			(II-12)			75:25
1106	(I-4)			(II-53)			68:32
1107	(1-4)			(II-16)			70:30
1108	(I-4)			(II-19)			76:24
1109	(I-4)			(11-65)			73:27
1110	(1-4)			(II-6)			72:28
1111	(1-4)			(II-66)			77:23
1112	(I-4)			(II-70)			70:30
1113	(I-4)			(II-34)			70:30
1114	(I-4)			(II-87)			80:20
1115	(I-5)			(II-9)			70:30
1116	(I-5)			(II-5)			67 : 33
1117	(I-5)			(II-12)			72 : 28
1118	(I-5)			(11-53)		-	66 : 34
1119	(1-5)			(II-16)			68:32
1120	(I-5)			(II-19)			75 : 25
1121	(I-5)			(II-6)			73 : 27
1122	(I-5)			(II-66)			75:25
1123	(I-5)			(II-28)			72:28

Beispiel	Farbstoff nach allg.	Farbstoff nach allg.	Verhältnis
	Formel (I)	Formel (II)	(I):(II)
1124	(I-5)	(II-70)	70:30
1125	(1-5)	(II-32)	70:30
1126	(I-5)	(II-87)	75 : 25
1127	(I-12)	(II-16)	70:30
1128	(I-12)	(II-6)	75:25
1129	(I-12)	(II-70)	68:32
1130	(I-13)	(II-9)	75:25
1131	(I-13)	(II-5)	67:33
1132	(I-13)	(II-12)	72 : 28
1133	(I-13)	(II-53)	65:35
1134	(I-13)	(II-16)	68:32
1135	(I-13)	(II-19)	73 : 27
1136	(I-13)	(II-65)	70:30
1137	(I-13)	(II-6)	72 : 28
1138	(I-13)	(II-66)	75 : 25
1139	(I-13)	(II-70)	68:32
1140	(I-13)	(II-34)	70:30
1141	(I-13)	(II-87)	74:26
1142	(I-14)	(II-9)	72:28
1143	(I-14)	(II-5)	68:32
1144	(I-14)	(II-12)	70:30
1145	(I-14)	(II-53)	66:34
1146	(I-14)	(II-16)	70:30
1147	(I-14)	(II-19)	75:25
1148	(I-14)	(II-65)	72:28
1149	(I-14)	(II-6)	72:28
1150	(I-14)	(II-66)	74:26
1151	(I-14)	(II-70)	68:32
1152	(I-14)	(II-34)	72 : 28
1153	(I-14)	(II-87)	75 : 25

Farbstoff-Mischungen gemäß Beispiel 827

Beispiel	Farbstoff	nach	allg.	Farbstoff nach allg. Formel (II)	Verhältnis
	Formel (I)				(I):(II)
1154	(I-4)			(II-50)	70:30
1155	(I-5)			(II-55)	75 : 25
1156	(I-12)			(II-9)	73:27
1157	(I-12)			(II-5)	70:30
1158	(I-12)			(II-56)	72:28
1159	(I-12)			(II-21)	68:32
1160	(I-12)			(II-64)	70:30
1161	(I-12)			(II-28)	73:27
1162	(I-12)			(II-32)	72:28
1163	(I-12)			(II-88)	65 : 35
1164	(I-13)			(II-50)	75 : 25
1165	(I-14)			(II-55)	77 : 23

Reigniel	Beisniel Farhstoff nach allg Formel (1)	Farbstoff nach allg. Formel (II)	Reisnie   Farhstoff nach allo Formel (1)   Farhstoff nach allo Formel (1)   Farhstoff nach allo Formel (G)   Verhältnis	Verhältnis
				(I):(II):(G)
1166	(1-2)	(II-12)	(Gf-2)	64:20:16
1167	(i-2)	(11-61)	(Ga-1)	67:20:13
1168	(I-2)	(11-75)	(Gf-1)	62:22:16
1169	(1-23)	(1-56)	(Ge-1)	70:20:10
1170	(1-23)	(II-21)	(Ga-1)	65:22:13
1171	(I-23)	(II-64)	(Gb-2)	70:20:10
1172	(1-23)	(II-32)	(Gf-2)	67:18:15
1173	(1-23)	(88-11)	(Ga-2)	65:20:15
1174	(1-7)	(II-23)	(Ge-1)	70:22:8
1175	(1-7)	(9-11)	(Gb-2)	70:20:10
1176	(1-7)	(II-71)	(Gd-2)	67:20:13
1177	(1-1)	(06-11)	(Gf-1)	63:22:15
1178		(1-55)	(Gf-1)	65:20:15
1179	(I-27)	(II-10)	(Ga-1)	68:20:12
1180	(I-27)	(II-12)	(Gb-2)	70:20:10
1181	(1-27)	(11-61)	(Ge-1)	72:18:10
1182	(1-27)	(11-75)	(Gf-2)	66:20:14
1183	(1-15)	(11-40)	(Gf-3)	68:20:12

Г		Γ		-	1	-	٦
Verhältnis	(I):(II):(G)	88 - 22 - 10	00 . 22 . 10	67 - 20 - 13	01 . 52 . 10	70 - 20 - 10	01.55.01
In a second production of the second (I)   Farbstoff nach all g. Formel (I)   Farbstoff nach all g. Formel (G)   Verhältnis		6	(AB-2)	(6-5)	(ca-z)	(0,50)	(GI-3)
Farbstoff nach allg. Formel (II)			(II-84)		(II-36)		(11-78)
Forhoteff noch alla Formel (I)	ratbatoli iladi ailgi i dilici (1)		(1-16)				(1-20)
10,000	peisbiei	_	1184		1185 (1-18)		1186 (1-20)

Beispiel 1187

Färbungen und Drucke liefert.

70 Teile eines elektrolythaltigen Farbstoffpulvers, das den marineblauen Disazofarbstoff der Formel (I-1) in 70%-igem Anteil enthält, 8 Teile eines

- Disazorarbstorf der Formel (I-1) in 70%-igem Anteil enthalt, 8 l'eile eines elektrolythaltigen Farbstoffpulvers, das den scharlachroten Disazofarbstoff der Formel (II-2) in 75%-igem Anteil enthält, 12 Teile eines elektrolythaltigen Farbstoffpulvers, das den orangefarbenen Azofarbstoff der Formel (III-21) in 80%-igem Anteil enthält und 10 Teile eines elektrolythaltigen Farbstoffpulvers, das den gelben Azofarbstoff der Formel (Ga-1) in 75%-igem Anteil enthält, werden in 700 Teilen Wasser gelöst und die erhaltene Farbstofflösung auf pH 5,5-8,5 eingestellt. Durch Eindampfen dieser Farbstofflösung erhält man eine Farbstoffmischung, die auf Baumwolle unter den für Reaktivfarbstoffe üblichen Färbebedingungen tiefschwarze.
- 15 Alternativ kann die erhaltene Farbstofflösung auch durch Zusatz eines Phosphat-Puffers bei pH 5,5 – 6 gepuffert und durch weitere Verdünnung bzw. Konzentration als Flüssigmarke bestimmter Stärke eingestellt werden.

## 20 Beispiel 1188

Eine analog Beispiel 2 hergestellte wässrige Lösung, der drei Farbstoffe (I-1), (II-2) und (III-1) im Verhältnis 65 : 15 : 10, wird mit 10 Teilen eines elektrolythaltigen Farbstoffpulvers, das den orangefarbenen Azofarbstoff der Formel (III-21) in 80%-igem Anteil enthält, versetzt und die erhaltene Farbstofflösung auf pH 5,5-6,5 eingestellt. Durch Eindampfen dieser Farbstofflösung erhält man eine Farbstoffmischung, die auf Baumwolle unter den für Reaktivfarbstoffe üblichen Färbebedingungen tiefschwarze Färbungen und Drucke liefert.

#### 30 Beispiel 1189

Eine analog Beispiel 2 hergestellte wässrige Lösung, der drei Farbstoffe (I-1), (II-1) und (III-1) im Verhältnis 66: 17: 7, wird mit 10 Teilen eines elektrolythaltigen Farbstoffpulvers, das den gelben Azofarbstoff der Formel (Ga-1) in 75%-gem Anteil enthält, versetzt und die erhaltene Farbstofflösung auf pH 5,5-6,5 eingestellt. Durch Eindampfen dieser Farbstofflösung erhält man eine Farbstoffmischung, die auf Baumwolle unter den für Reaktivfarbstoffe üblichen Färbebedingungen tiefschwarze Färbungen und Drucke liefert.

Weitere Farbstoff-Mischungen gemäß Beispiel 118

Weitere Farb	Weitere Farbstoff-Mischungen gemaß beispiel 1107	gemais peispier i re			7.7
Beispiel	Farbstoff nach	Farbstoff nach	Farbstoff nach	ach	Vernaimis
	allg. Formel (I)	allg. Formel (II)	allg. Formel (III)	Formel (G)	
1190		(II-1)	(III-21)	(Ga-1)	70:10:10:10
1191	(l-1)	(II-2)	(III-22)		66:12:10:12
				Zona orași	
1192	(1-1)	(9-11)	(III-23)		70:11:12:7
				NaO <sub>2</sub> SO N N N N N N N N N N N N N N N N N N N	
				>	88.8.10.14
1193	(1-1)	(I-7)	(III-24)		1.00.000
1194	(1-1)	(11-24)	(III-27)		67:11:12:10
				too	

S		œ.	2	:10	213	5.15
Verhältnis		70:12:10:8			64:13:10:13	60:15:10:15
Farbstoff nach	Formel (G)	TO SOM	(G64.2) HOTHER CO., SO. JAN. CO., CO., CO., CO., CO., CO., CO., CO.	17-HH-108 (2-40)	Particular states	surce su
Farbstoff nach	allg. Formel (III)	(III-21)	(11-29)	(III-24)	(III-26)	(III-22)
Farbstoff nach	allg. Formel (II)	(11-26)	(II-34)	(II-37)	(11-44)	(11-45)
Farbstoff nach	allg. Formel (I)	(1-1)	(1-1)	(I-1)	(1-1)	(1-1)
Beispiel		1195	1196	1197	1198	1199

Verhältnis	R2-15-10-13		69:13:10:8	70:10:10:10
Farbstoff nach	Formel (G)	To office of the state of the s	wide ed	meter to the second sec
Farbstoff nach	allg. Formel (III)	(II-26)	(III-23)	(111-27)
L.	rmel (II)	(11-46)	(11-48)	(II-5)
Farbstoff nach	allg. Formel (I)	(l-1)	(1-2)	(1-2)
Beispiel		1200	1201	1202

Weitere Farbstoff-Mischungen gemäß Beispiel 1188

2000					
				Forhetoff nach	Verhältnis
Beispiel	Beispiel Farbstoff nach	Farbstoff nach	Farbstott nach	Labston	
	allo Formel (I)	alla, Formel (II)	allg. Formel (III)	Formel (III)	
				F 110	70:10:10:10
1203	(1-1)	(IF1)	(III-21)	()-   )	2:00
2				(III 4)	RR-12-12-10
1007	(1-1)	(II-2)	(III-22)	(1-11)	00:12:12:00
107	(1_1)	()		(111 45)	70-11-11-8
1205	(1-1)	(9-11)	(III-23)	(61-111)	
207					

Beispiel Farbstoff nach	Farbstoff nach	Farbstoff nach	Farbstoff nach	Verhaltnis
allg. Formel (I)	allg. Formel (II)	allg. Formel (III)	Formel (III)	
(1-1)	(11-7)	(III-24)	(8-111)	68:10:10:12
(I-1)	(II-24)	(III-27)	(III-4)	65:11:12:12
( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( ) ( )	(11-26)	(III-21)	(III-10)	70:12:10:8
(1-1)	(II-34)	(III-29)	(III-14)	70:11:8:11
(-1)	(11.37)	(III-24)	(JII-7)	70:10:10:10
(1-1)	(11.24)	(III-26)	(111-5)	65:13:10:12
(1-1)	(11.45)	(III-22)	(III-2)	60:15:10:15
(L-1)	(c+-II)	(30 111)	(111-6)	64:15:10:11
<u>(-1</u>	(11-46)	(111-20)	(2)	0, 0, 0, 0
(1-1)	(II-48)	(III-23)	(III-3)	66:12:10:12
(1-2)	(9-11)	(III-27)	(III-1)	70:10:10:10
ì				

Weitere Farbstoff-Mischungen gemäß Beispiel 1189

Weitere	Weltere Faroston-Imischangen genaal zeispher in de	garran colepio 1100			
				Corhotoff noch	Verhältnis
Beispiel	Farbstoff nach	Farbstoff nach	Farbstoff nach		
	alla, Formel (I)	allg. Formel (II)	allg. Formel (III)	Formel (G)	
9707	14)	(II-1)	( <i>L</i> -III)	(Ga-2)	67:10:11:12
017	(1-1)	()		(50.4)	67-12-10-11
1217	(1-1)	(II-2)	(III-1)	(J-R5)	11.01.21.00
		19 11	(III-13)	(Ga-9)	70:11:12:7
1218	(I-1)	(o-II)	(61 111)		L. 07 0 110
1210	(1-1)	(11-7)	(8-111)	(Gf-1)	67:8:76
21.			4	(50.4)	67-11:12:10
1220	(1-1)	(II-24)	(III-4)	(1-95)	
ì	(: -)		107 111	(0,0)	69.12.10.9
1221	(1-1)	(11-26)	(nI-10)	(6-15)	

Beispiel	Farbstoff nach	Farbstoff nach	Farbstoff nach	Farbstoff nach	Verhältnis
	allg. Formel (I)	allg. Formel (II)	allg. Formel (III)	Formel (G)	
1222	(1-1)	(II-34)	(III-14)	(Gd-2)	67:11:10:12
1223	(1-1)	(II-37)	(111-7)	(Ga-7)	70:10:10:10
1224	(1-1)	(11-44)	(JII-5)	(Ga-3)	65:13:10:12
1225	(1-1)	(II-45)	(III-2)	(Ga-6)	60:15:10:15
1226	(1-1)	(II-46)	(9-111)	(Gc-2)	62:15:10:13
1227	(1-2)	(II-48)	(III-3)	(Gb-3)	69:13:10:8
1228	(1-2)	(II-5)	(III-1)	(Gb-2)	70:10:10:10

## Anwendungsbeispiel 1

2 Teile einer gemäß Beispiel 1 – 10, 449, 468 - 481, 820 bis 832, 1187 - 1189 erhaltenen Farbstoffmischung und 50 Teile Natriumchlorid werden in 999 Teilen 5 Wasser gelöst und 5 Teile Natriumcarbonat, 0.7 Teile Natriumhydroxyd (in Form einer 32.5%-igen wässrigen Lösung) und gegebenenfalls 1 Teil eines Benetzungsmittels zugesetzt. In dieses Färbebad gibt man 100 g eines Baumwollgewebes, Die Temperatur des Färbebades wird zunächst 10 Minuten bei 25°C gehalten, dann in 30 Minuten auf Endtemperatur (40-80°C) erhöht und diese 10 Temperatur weitere 60-90 Minuten gehalten. Danach wird die gefärbte Ware zunächst 2 Minuten mit Trinkwasser und anschließend 5 Minuten mit E-Wasser gespült. Man neutralisiert die gefärbte Ware bei 40°C in 1000 Teilen einer wäßrigen Lösung, die 1 Teil einer 50%igen Essigsäure enthält, während 10 Minuten. Mit E-Wasser wird bei 70°C nachgespült und dann 15 Minuten mit einem Waschmittel 15 kochend geseift, nochmals gespült und getrocknet. Man erhält eine farbstarke marineblaue bis graue Färbung mit sehr guten Echtheitseigenschaften.

#### Anwendungsbeispiel 2

6 Teile einer gemäß Beispiel 1 – 10, , 449, 468 - 481, 820 bis 831, 1187 - 1189

20 erhaltenen Farbstoffmischung und 50 Teile Natriumchlorid werden in 998 Teilen

Wasser gelöst und 7 Teile Natriumcarbonat, 2 Teile Natriumhydroxyd (in Form einer
32,5%-igen wässrigen Lösung) und gegebenenfalls 1 Teil eines Benetzungsmittels

zugesetzt. In dieses Färbebad gibt man 100 g eines Baumwollgewebes. Die weitere

Bearbeitung erfolgt wie in Anwendungsbeispiel 1 angegeben. Man erhält eine

25 tiefschwarze Färbung mit sehr guten Echtheitseigenschaften.

## Anwendungsbeispiel 3

30

2 Teile einer gemäß Beispiel 9, 128-147, 275-294, 436 oder 444, 477, 601-607, 645-652, 719, 829, 974-983, 1019-1028, 1090, 1183 erhaltenen Farbstoffmischung werden in 999 Teilen Wasser gelöst und 5 Teile Natriumcarbonat, 0,7 Teile Natriumhydroxyd (in Form einer 32,5%-igen wässrigen Lösung) und gegebenenfalls 1 Teil eines Benetzungsmittels zugesetzt. In dieses Färbebad gibt man 100 g eines Baumwollgewebes. Die weitere Bearbeitung erfolgt wie in Anwendungsbeispiel 1

WO 03/080739 PCT/EP03/02836

angegeben. Man erhält eine farbstarke marineblaue bis graue Färbung mit sehr guten Echtheitseigenschaften.

#### Anwendungsbeispiel 4

4 Teile einer gemäß Beispiel 9, 128-147, 275-294, 436 oder 444, 477, 601-607, 645-652, 719, 829, 974-983, 1019-1028, 1090, 1183 erhaltenen Farbstoffmischung und 5 Teile Natriumchlorid werden in 999 Teilen Wasser gelöst, 7 Teile Natriumcarbonat, 0,7 Teile Natriumhydroxyd (in Form einer 32,5%-igen wässrigen Lösung) und gegebenenfalls 1 Teil eines Benetzungsmittels zugesetzt. In dieses Färbebad gibt man 100 g eines Baumwollgewebes. Die weitere Bearbeitung erfolgt wie in Anwendungsbeispiel 1 angegeben. Man erhält eine farbstarke graublaue bis schwarze Färbung mit sehr guten Echtheitseigenschaften.

#### Anwendungsbeispiel 5

- 8 Telle einer gemäß Beispiel 9, 128-147, 275-294, 436 oder 444, 477, 601-607, 645-652, 719, 829, 974-983, 1019-1028, 1090, 1183 erhaltenen Farbstoffmischung und 10 Teile Natriumchlorid werden in 997 Teilen Wasser gelöst, 10 Telle Natriumcarbonat, 1,3 Telle Natriumhydroxyd (in Form einer 32,5%-igen wässrigen Lösung) und gegebenenfalls 1 Teil eines Benetzungsmittels zugesetzt. In dieses
- 20 Färbebad gibt man 100 g eines Baumwollgewebes. Die weitere Bearbeitung erfolgt wie in Anwendungsbeispiel 1 angegeben. Man erhält eine tiefschwarze Färbung mit sehr guten Echtheitseigenschaften.

## Ansprüche

1. Reaktivfarbstoffmischungen, die einen oder mehrere Farbstoffe der nachstehend angegebenen und definierten allgemeinen Formel (I),

5

10

$$D^{1} - N = N$$

$$O =$$

einen oder mehrere Farbstoffe der nachstehend angegebenen und definierten allgemeinen Formel (II)

15 und optional einen oder mehrere Farbstoffe der nachstehend angegebenen und definierten allgemeinen Formel (III)

enthalten, in welchen bedeuten:

 $D^1$ ,  $D^2$ ,  $D^3$ ,  $D^4$  und  $D^5$  sind unabhängig voneinander eine Gruppe der allgemeinen Formel (1)

$$R^{\uparrow}$$
  $R$ 

(1)

worin

5

10

15

20

25

R¹ und R² unabhängig voneinander Wasserstoff, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkoxy, Hydroxy, Sulfo, Carboxy, Cyano, Nitro, Amido, Ureido oder Halogen sind; und

- X¹ für Wasserstoff oder eine Gruppe der Formel -SO<sub>2</sub>-Z steht, wobei
- Z  $-CH = CH_2$ ,  $-CH_2CH_2Z^1$  oder Hydroxy bedeutet, worin
  - Z¹ Hydroxy oder eine unter Alkaliwirkung abspaltbare Gruppe ist; oder

 $D^1$ ,  $D^2$ ,  $D^3$ ,  $D^4$  und  $D^5$  bedeuten unabhängig voneinander eine Naphthylgruppe der allgemeinen Formel (2)

R<sup>3</sup>

(2)

worin

R³ und R⁴ unabhängig voneinander Wasserstoff, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, Hydroxy, Sulfo, Carboxy, Cyano, Nitro, Amido, Ureido oder Halogen sind; und

X<sup>2</sup> eine der Bedeutungen von X<sup>1</sup> hat; oder

 $D^1$ ,  $D^2$ ,  $D^3$ ,  $D^4$  und  $D^5$  sind unabhängig voneinander eine Gruppe der allgemeinen Formel (3)

5 (3)

worin

 $R^{\text{5}}$  und  $R^{\text{6}}$  unabhängig voneinander eine der Bedeutungen von  $R^{\text{1}}$  und  $R^{\text{2}}$  haben;

 ${\sf R}^7$  ist Wasserstoff, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl, unsubstituiertes oder durch (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkoxy, Sulfo, Halogen oder Carboxy substituiertes Phenyl; und

Z<sup>2</sup> ist eine Gruppe der allgemeinen Formel (4) oder (5) oder (6)

15

10

worin

V Fluor oder Chlor bedeutet;

 $\mbox{U}^{1},\,\mbox{U}^{2}$  unabhängig voneinander Fluor, Chlor oder Wasserstoff sind; und

20

Q¹, Q² unabhängig voneinander Chlor, Fluor, Cyanamido, Hydroxy, (C₁-Ce²)-Alkoxy, Phenoxy, Sulfophenoxy, Mercapto, (C₁-Ce²)-Alkylmercapto, Pyridino, Carboxypyridino, Carbamoylpyridino oder eine Gruppe der allgemeinen Formel (7) oder (8) bedeuten 192

$$-N_{W-SO_{z}Z}^{R^{\theta}}$$
  $-N_{R^{10}}^{R^{\theta}}$  (8)

worin

$$\begin{split} R^8 & \text{Wasserstoff oder } (C_1 - C_0) \text{-Alkyl}, & \text{Sulfo-}(C_1 - C_0) \text{-Alkyl}, \\ & \text{oder Phenyl ist, das unsubstituiert oder durch } (C_1 - C_4) \text{-Alkyl}, \\ & \text{Alkyl, } (C_1 - C_4) \text{-Alkoxy, Sulfo, Halogen, Carboxy,} \\ & \text{Acetamido, Ureido substituiert ist;} \end{split}$$

- R<sup>9</sup> und R<sup>10</sup> haben unabhängig voneinander eine der Bedeutungen von R<sup>8</sup>, oder bilden ein cyclisches Ringsystem der Formel (CH<sub>2</sub>)<sub>1</sub>- wobei j 4 oder 5 bedeutet, oder alternativ (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-E-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-, wobei E Sauerstoff, Schwefel, Sulfonyl, -NR<sup>11</sup> mit R<sup>11</sup> = (C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>)-Alkyl ist;
- w ist Phenylen, das unsubstituiert oder substituiert ist durch 1 oder 2 Substituenten, wie (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, Carboxy, Sulfo, Chlor, Brom, oder ist (C₁-C₄)-Alkylen-Arylen oder (C₂-C₀)-Alkylen, das unterbrochen sein kann durch Sauerstoff, Schwefel, Sulfonyl, Amino, Carbonyl, Carbonamido, oder ist Phenylen-CONH-Phenylen, das unsubstituiert oder durch (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, Hydroxy, Sulfo, Carboxy, Amido, Ureido oder Halogen substituiert ist, oder ist Naphthylen, das unsubstituiert oder durch eine oder zwei Sulfogruppen substituiert ist; und

Z die obengenannte Bedeutung hat; oder

D<sup>1</sup>, D<sup>2</sup>, D<sup>3</sup>, D<sup>4</sup> und D<sup>5</sup> stehen unabhängig voneinander für eine Gruppe der allgemeinen Formel (9)

30

25

5

10

15

worin

R¹² Wasserstoff, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl, Aryl oder ein substituierter Arylrest ist;
R¹³ und R¹⁴ unabhängig voneinander Wasserstoff, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkoxy, Hydroxy, Sulfo, Carboxy, Cyano, Nitro, Amido, Ureido oder Halogen sind; und

A eine Phenylengruppe der allgemeinen Formel (10) ist

10

5

worin

R<sup>15</sup> und R<sup>16</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkoxy, Hydroxy, Sulfo, Carboxy, Cyano, Nitro, Amido, Ureido oder Halogen bedeuten; oder

15

A ist eine Naphthylengruppe der allgemeinen Formel (11)

20

worin

 $R^{19}$  und  $R^{18}$  unabhängig voneinander Wasserstoff,  $(C_1-C_4)$ -Alkyl,  $(C_1-C_4)$ -Alkoxy, Hydroxy, Sulfo, Carboxy, Cyano, Nitro,

194

Amido, Ureido oder Halogen bedeuten; oder

A ist eine Polymethylengruppe der allgemeinen Formel (12)

5

worin

k eine ganze Zahl größer 1 ist und

R<sup>19</sup> und R<sup>20</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkoxy, Hydroxy, Cyano, Amido, Halogen oder Aryl sind; und

X3 eine der Bedeutungen von X1 hat; und

R° für eine Gruppe der allgemeinen Formel (4) oder (5) steht oder eine Gruppe der allgemeinen Formel (13)

15

10

bedeutet, worin;

20

R<sup>21</sup> (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl, Sulfo-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl, Carboxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl oder Phenyl ist, das unsubstituiert oder durch (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkoxy, Sulfo, Halogen, Carboxy, Acetamido, Ureido substituiert ist: und

b, f, v unabhängig voneinander für 0 oder 1 stehen; und

25

 $R^*$ ,  $R^{**}$  unabhängig voneinander Wasserstoff, ( $C_1$ - $C_4$ )-Alkyl oder eine Gruppe der Formel (14)

30

sind:

T für Hydroxy oder  $\mathrm{NH_2}$  steht, wobei für T gleich  $\mathrm{NH_2}$  v für 0 steht und

M Wasserstoff, ein Alkalimetall oder ein Äquivalent eines Erdalkalimetalls bedeutet, wobei die Mischungen bestehend aus Farbstoffen der allgemeinen Formel (I-a)

(I-a)

10 worin R¹, R² und R¹, R² unabhängig voneinander Wasserstoff oder Sulfo bedeuten und X¹ und X¹ für eine Gruppe der Formel – SO₂Z stehen, wobel Z wie oben angegeben definiert ist und Farbstoffen der allgemeinen Formel (II), worin R¹, R¹¹ unabhängig voneinander Wasserstoff oder (C₁-C₄)-Alkyl bedeuten, ausgenommen sind

15 und

5

die Farbstoffe der allgemeinen Formeln (I) - (III) mindestens eine faserreaktive Gruppe der Formel  $-SO_2$ -Z oder  $-Z^2$  enthalten.

Reaktivfarbstoffmischungen gemäß Anspruch 1, die einen oder mehrere
 Farbstoffe der nachstehend angegebenen und definierten allgemeinen Formel
 (I),

$$\begin{array}{c|c} OH & NH_2 \\ D^1 - N = N & O^2 \\ O = S & S & O \\ MO & O & O & O \end{array}$$

5

10

15

20

einen oder mehrere Farbstoffe der nachstehend angegebenen und definierten allgemeinen Formel (III)

und einen oder mehrere Farbstoffe der nachstehend angegebenen und definierten allgemeinen Formel (III)

enthalten, in welchen D<sup>1</sup>, D<sup>2</sup>, D<sup>3</sup>, D<sup>4</sup>, D<sup>5</sup>, T, R°,R\*, R\*\*, b, f, v, und M die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen haben.

 Reaktivfarbstoffmischungen gemäß Anspruch 1, die einen oder mehrere Farbstoffe der nachstehend angegebenen und definierten allgemeinen Formel (I).

197 (l)

einen oder mehrere Farbstoffe der nachstehend angegebenen und definierten allgemeinen Formel (II)

5

20

und einen oder mehrere Farbstoffe der nachstehend angegebenen und 10 definierten allgemeinen Formel (III-a)

- enthalten, in welchen D<sup>1</sup>, D<sup>2</sup>, D<sup>3</sup>, D<sup>4</sup>, D<sup>5</sup>, R°, R\*, R\*\*, f und M die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen haben.
  - Reaktivfarbstoffmischungen gemäß Anspruch 1, die einen oder mehrere, wie zwei oder drei, bevorzugt 1 oder 2, Farbstoffe der nachstehend angegebenen und definierten allgemeinen Formel (I).

(i)

und einen oder mehrere, wie zwei oder drei, bevorzugt 1 oder 2, Farbstoffe der nachstehend angegebenen und definierten allgemeinen Formel (II-a)

5

enthalten, worin

D1, D2, D3, D4, R\* und M die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen haben.

5. Farbstoffmischungen gemäß Anspruch 1, die einen oder mehrere, wie zwei oder drei, bevorzugt 1 oder 2, Farbstoffe der nachstehend angegebenen und definierten allgemeinen Formel (I),

und einen oder mehrere, wie zwei oder drei, bevorzugt 1 oder 2, Farbstoffe der nachstehend angegebenen und definierten allgemeinen Formel (II-b)

enthalten, worin

5

10

15

 $R^{21b}$ ,  $R^{22b}$  unabhängig voneinander Wasserstoff oder  $(C_1-C_4)$ -Alkyl bedeuten,  $D^1$ ,  $D^2$ ,  $D^3$ ,  $D^4$  und M die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen haben, wobei in der allgemeinen Formel (I) die Farbstoffe der allgemeinen Formel (I-a)

ausgenommen sind, worin R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, unabhängig voneinander Wasserstoff oder Sulfo bedeuten und X<sup>1</sup> und X<sup>1</sup> für eine Gruppe der Formel – SO, Z stehen, wobei Z wie in Anspruch 1 angegeben definiert ist.

 Reaktivfarbstoffmischungen gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, enthaltend einen oder mehrere Monoazofarbstoffe der Formel (15) und/oder einen oder mehrere Monoazofarbstoffe der Formel (16) mit jeweils 0.5 bis 6 Gew.-%,

$$NH_2$$
  $NH_2$   $NH_3$   $NH_4$   $NH_4$   $NH_5$   $NH_5$   $NH_6$   $NH_8$   $NH_8$   $NH_8$   $NH_9$   $NH_9$ 

wobei D2 und M die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen besitzen.

5

15

Reaktivfarbstoffmischungen gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis
 enthaltend einen oder mehrere Monoazofarbstoffe der allgemeinen
 Formeln (17) bis (18), jeweils in einer Menge von 0 - 10 Gew.-%,

wobei M, R\*, R\*\* und  $D^3$  die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen besitzen.

Reaktivfarbstoffmischungen gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis
 7, dadurch gekennzeichnet, dass sie zusätzlich mindestens einen den
 nachstehend angegebenen und definierten allgemeinen Formeln (Ga)— (Gf)
 entsprechenden Farbstoff als weitere Misch- bzw. Nuancierkomponente
 enthalten

$$\begin{bmatrix} & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & \\ & & \\ & & \\ &$$

worin

5

D<sup>6</sup>, D<sup>7</sup>, D<sup>8</sup>, D<sup>9</sup>, D<sup>10</sup> eine der Bedeutungen von D<sup>1</sup>, D<sup>2</sup>, D<sup>3</sup>, D<sup>4</sup> oder D<sup>5</sup> besitzen,

wobei D<sup>5</sup>, wenn R<sup>31</sup> nicht für eine Gruppe der allgemeinen Formel (4)

oder (5) steht, sowie D<sup>7</sup> oder D<sup>6</sup> und D<sup>10</sup> mindestens eine faserreaktive

Gruppe der Formel – SO<sub>2</sub>Z oder Z<sup>2</sup> enthalten;

R<sup>31</sup> Wasserstoff, Acetyl, Carbamoyl, Sulfomethyl ist oder für eine Gruppe der allgemeinen Formel (4-1) oder (5-1) steht,

$$V^{1}$$
 $V^{1}$ 
 $V^{1}$ 
 $V^{1}$ 
 $V^{1}$ 
 $V^{1}$ 
 $V^{1}$ 
 $V^{1}$ 
 $V^{2}$ 
 $V^{2$ 

15

worin

V<sup>1</sup> Fluor oder Chlor bedeutet:

U<sup>11</sup>, U<sup>21</sup> unabhängig voneinander Fluor, Chlor oder Wasserstoff sind;

und

5

10

15

20

25

30

 $\Omega^{11}$ ,  $\Omega^{21}$  unabhāngig voneinander Chlor, Fluor, Cyanamido, Hydroxy,  $(C_1-C_e)$ -Alkoxy, Phenoxy, Sulfophenoxy, Mercapto,  $\{C_1-C_e\}$ -Alkylmercapto, Pyridino, Carboxypyridino, Carbamoylpyridino oder eine Gruppe der allgemeinen Formel (7-1) oder (8-1) bedeuten

$$-N_{W^{-}SO_{2}Z}^{R^{81}}$$
  $-N_{R^{100}}^{R^{91}}$ 

worin

R<sup>81</sup> Wasserstoff oder (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl, Sulfo-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl, oder Phenyl ist, das unsubstituiert oder durch (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkoxy, Sulfo, Halogen, Carboxy, Acetamido, Ureido substituiert ist;

 $R^{31}$  und  $R^{100}$  haben unabhängig voneinander eine der Bedeutungen von  $R^{81}$ , oder bilden ein cyclisches Ringsystem der Formel –  $(CH_2)_1$ - wobei j 4 oder 5 bedeutet, oder alternativ –  $(CH_2)_2$ -E- $(CH_2)_2$ -, wobei E Sauerstoff, Schwefel, Sulfonyl, -NR<sup>11</sup> mit R<sup>11</sup> =  $(C_1$ - $C_8$ )-Alkyl ist:

V<sup>1</sup> ist Phenylen, das unsubstituiert oder substituiert ist durch 1 oder 2 Substituenten, wie (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkoxy, Carboxy, Sulfo, Chlor, Brom, oder ist (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkylen-Arylen oder (C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkylen, das unterbrochen sein kann durch Sauerstoff, Schwefel, Sulfonyl, Amino, Carbonyl, Carbonamido, oder ist Phenylen-CONH-Phenylen, das unsubstituiert oder durch (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkoxy, Hydroxy, Sulfo, Carboxy, Amido, Ureido oder Halogen substituiert ist, oder ist Naphthylen, das unsubstituiert oder durch eine oder zwei Sulfogruppen substituiert ist; und

Z die in Anspruch 1 genannte Bedeutung hat,

R32 Wasserstoff oder Sulfomethyl ist,

R33 Methyl, Carboxy oder Carboxyalkyl mit C1- bis C4-Alkyl ist,

R34 Wasserstoff oder Methyl ist,

R35 Wasserstoff, Cyano, Carbamoyl, Carboxy oder Sulfomethyl ist,

5 R36 Methyl, Ethyl oder ß-Sulfoethyl ist,

R37 Methyl, Carboxy oder Carboxyalkyl mit C1- bis C4-Alkyl ist,

R38 Acetamido, Ureido oder Methyl ist,

R39 Wasserstoff, Methyl oder Methoxy ist,

m 0 oder 1 ist,

10 n 1, 2 oder 3 ist,

15

20

25

Z<sup>3</sup> eine der Bedeutungen von Z<sup>2</sup> hat, und

M und Z eine der in Anspruch 1 genannten Bedeutungen haben, wobei Mischungen bestehend aus Farbstoffen der allgemeinen Formel (I-a)

(I-a)

worin R¹, R² und R¹', R²' unabhängig voneinander Wasserstoff oder Sulfo bedeuten und X¹ und X¹' für eine Gruppe der Formel – SO₂Z stehen, wobei Z wie in Anspruch 1 angegeben definiert ist, Farbstoffen der allgemeinen Formel (II), worin R³, R³' unabhängig voneinander Wasserstoff oder (C₁-C₄)-Alkyl bedeuten und Farbstoffen der allgemeinen Formel (Gb), worin R²² für Wasserstoff steht, ausgenommen sind.

 Reaktivfarbstoffmischungen gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass Z Vinyl, ß-Chlorethyl oder ß-Sulfatoethyl bedeutet.

- 10. Reaktivfarbstoffmischungen gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass Q¹ und Q² in der allgemeinen Formel (5) unabhängig voneinander Fluor, Chlor, Cyanamido, Morpholino, 2-Sulfophenylamino, 3-Sulfophenylamino, 4-Sulfophenylamino, 3-(2-Sulfatoethylsulfonyl)-phenylamino, 4-(2-Sulfatoethylsulfonyl)-phenylamino, 3-(Vinylsulfonyl)-phenylamino, 4-(Vinylsulfonyl)-phenylamino, N-Methyl-N-(2-(2-sulfatoethylsulfonyl)-ethyl)-amino oder N-Phenyl-N-(2-(2-sulfatoethylsulfonyl)-ethyl)-amino bedeuten.
- 10 11. Reaktivfarbstoffmischungen gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Farbstoff der allgemeinen Formel (I-b)

und mindestens ein Farbstoff der allgemeinen Formel (II-c)

5

15

20

(II-c)

wobei, für den Fall, dass R\* Wasserstoff oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl bedeutet, in der allgemeinen Formel (I-b) R<sup>101</sup> und R<sup>102</sup> unabhängig voneinander für

Wasserstoff oder Sulfo, wenn R $^{103}$  für Wasserstoff, C $_1$ -C $_4$ -Alkyl, C $_1$ -C $_4$ -Alkoxy, Carboxy oder Halogen und R $^{104}$  für C $_1$ -C $_4$ -Alkyl, C $_1$ -C $_4$ -Alkyl, C $_1$ -C $_4$ -Alkoxy, Carboxy oder Halogen stehen, oder R $^{103}$  und R $^{104}$  stehen unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Sulfo, wenn R $^{101}$  für Wasserstoff, C $_1$ -C $_4$ -Alkyl, C $_1$ -C $_4$ -Alkyl, C $_1$ -C $_4$ -Alkyl, C $_1$ -C $_4$ -Alkoxy, Carboxy oder Halogen und R $^{102}$  für C $_1$ -C $_4$ -Alkyl, C $_1$ -C $_4$ -Alkyl, C $_1$ -C $_4$ -Alkoxy, Carboxy oder Halogen stehen, des weiteren stehen in der allgemeinen Formel (I-b) R $^{101}$  bis R $^{104}$  bevorzugt unabhängig voneinander für C $_1$ -C $_4$ -Alkyl, C $_1$ -C $_4$ -Alkoxy, Sulfo, Carboxy oder Halogen, R $^*$  hat eine der in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen und Z steht in Formel (I-b) und (II-c) für Vinyl oder  $^{103}$ -Sulfatoethyl.

 Reaktivfarbstoffmischungen gemäß mindestens einem der Ansprüche 2, 3, 4, 6,
 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Farbstoff der allgemeinen Formel (I-b),

$$ZO_2S \xrightarrow{R^{103}} OH \xrightarrow{NH_2} R^{101} \xrightarrow{R^{101}} SO_2Z$$

$$O=S \xrightarrow{N} O O OM$$

$$(I-b)$$

mindestens ein Farbstoff der allgemeinen Formel (II-c)

5

10

und mindestens ein Farbstoff der allgemeinen Formel (III-b)

enthalten sind, worin M, Z und  $\mathbb{R}^0$  wie in Anspruch 1 angegeben, definiert sind und  $\mathbb{R}^{101}$  bis  $\mathbb{R}^{110}$  unabhängig voneinander für Wasserstoff, Methyl, Methoxy oder Sulfo stehen.

- Reaktivfarbstoffmischungen gemäß Anspruch 11 oder 12, enthaltend zusätzlich einen oder mehrere Farbstoffe der allgemeinen Formeln (Ga) bis (Gf).
- 15 14. Reaktivfarbstoffmischungen gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Farbstoff der allgemeinen Formel (I-b),

20

5

mindestens ein Farbstoff der allgemeinen Formel (III-c)

und mindestens ein Farbstoff der allgemeinen Formeln (Ga) bis (Gf) enthalten sind, worin M, Z, R\* und f wie in Anspruch 1 angegeben, definiert sind, R<sup>101</sup> bis R<sup>108</sup> und R<sup>201</sup> und R<sup>202</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff, Methyl, Methoxy oder Sulfo stehen und D<sup>6</sup> bis D<sup>10</sup>, R<sup>31</sup> bis R<sup>39</sup>, m, n und Z<sup>3</sup> wie in Anspruch 8 angegeben definiert sind.

15. Reaktivfarbstoffmischungen gemäß Anspruch 1, enthaltend einen oder mehrere Farbstoffe der Formel (I) in einem Anteil von 25 bis 99 Gew.-% und einen oder mehrere Farbstoffe der Formel (II) in einem Anteil von 1 bis 75 Gew.-%.

5

WO 03/080739 PCT/EP03/02836 208

16. Reaktivfarbstoffmischungen gemäß Anspruch 2, enthaltend einen oder mehrere Farbstoffe der Formel (I) in einem Anteil von 30 bis 95 Gew.-% und einen oder mehrere Farbstoffe der Formeln (II) und (III) unabhängig voneinander ieweils in einem Anteil von 1 bis 65 Gew.-%.

5

17. Reaktivfarbstoffmischungen gemäß Anspruch 8, enthaltend einen oder mehrere Farbstoffe der Formel (I) in einem Anteil von 30 bis 95 Gew.-% und einen oder mehrere Farbstoffe der Formeln (II) und (G) unabhängig voneinander jeweils in einem Anteil von 1 bis 65 Gew.-%.

10

18. Reaktivfarbstoffmischungen gemäß Anspruch 8, enthaltend einen oder mehrere Farbstoffe der Formel (I) in einem Anteil von 30 bis 95 Gew.-% und einen oder mehrere Farbstoffe der Formeln (II), (III) und (G) unabhängig voneinander jeweils in einem Anteil von 1 bis 65 Gew.-%.

15

19, Verfahren zur Herstellung von Farbstoffmischungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 18 dadurch gekennzeichnet, dass die Einzelfarbstoffe der Formeln (I), (II) und gegebenenfalls (III) und (G) im vorgegebenen Verhältnis entweder in fester Form mechanisch miteinander vermischt werden oder in Form der wässrigen Lösungen gemischt werden.

20

25

30

20. Verfahren zur Herstellung von Farbstoffmischungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 18. für den Fall dass D1. D4 und auf. D5 gemäß den allgemeinen Formeln (I), (II) und ggf, (III) gleiche Bedeutung besitzen (D1 = D<sup>4</sup> = D<sup>5</sup>), dadurch gekennzeichnet, dass man ein Amin der allgemeinen Formel (19)

$$D^1 - NH_2$$
 (19),

worin D1 wie in Anspruch 1 angegeben definiert ist, in üblicher Weise diazotiert und die erhaltene Diazoniumverbindung anschließend mit einer wässrigen Lösung oder Suspension einer Mischung mit festgelegtem Verhältnis eines Monoazofarbstoffs gemäß der allgemeinen Formel (15), einem Monoazofarbstoff gemäß der allgemeinen Formel (17) und ggf. einer Kupplungskomponente der allgemeinen Formel (20)

(20)

worin T. R<sup>0</sup>. M. f und v wie in Anspruch 1 angegeben, definiert sind, umsetzt,

5 21. Verfahren zur Herstellung von Farbstoffmischungen gemäß mindestens einem der Ansprüche 1-18, für den Fall, dass die Gruppen D² und D³ sowie D¹, D⁴ und ggf. D⁵ gemäß den allgemeinen Formeln (I), (II) und ggf. (III) gleiche Bedeutung besitzen (D² = D³ und D¹ = D⁴ = D⁵), dadurch gekennzeichnet, dass man ein Amin der allgemeinen Formel (21).

$$D^2 - NH_2$$
 (21),

worin D<sup>2</sup> wie in Anspruch 1 angegeben definiert ist, in üblicher Weise diazotiert und auf eine Mischung der Kupplungskomponenten der allgemeinen Formeln (22) und (23)

$$OH$$
  $NH_2$   $OH$   $NH_2$   $NH$ 

15

20

25

10

worin M, R\* und R\*\* wie in Anspruch 1 angegeben definiert sind, in erster Stufe kuppelt, die erhaltene Reaktionsmischung ggf. mit einer weiteren Kupplungskomponente der allgemeinen Formel (20) versetzt und anschließend ein Amin der allgemeinen Formel (19) in üblicher Weise diazotiert und mit der erhaltenen Mischung der Monoazofarbstoffe der allgemeinen Formel (15) und (17) sowie ggf. der Kupplungskomponente der allgemeinen Formel (20) kuppelt.

22. Verfahren zur Herstellung von Farbstoffmischungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 18, für den Fall, dass die Gruppen D¹ bis D⁵ gemäß den allgemeinen Formeln (I), (II) und ggf. (III) gleiche Bedeutung 210

5

besitzen (D¹ = D² = D³ = D⁴ = D⁵), dadurch gekennzeichnet, daß man ein Amin der allgemeinen Formel (19) in üblicher Weise diazotiert und auf eine Mischung mit festgelegtem Verhältnis der Kupplungskomponenten der allgemeinen Formeln (22), (23) und ggf. (20) in erster Stufe zu einer Mischung der Monoazofarbstoffe der allgemeinen Formeln (15) und (17) sowie ggf. der Kupplungskomponente der allgemeinen Formel (20) kuppelt, und daran anschließend durch Erhöhung des pH-Wertes die Zweitkupplung zur Mischung der Ferbstoffe der allgemeinen Formeln (I), (II) und ggf. (III) durchgeführt wird.

- 10 23. Wässrige Flüssigpräparation, enthaltend eine Farbstoffmischung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 22 mit einem Gesamtfarbstoffgehalt von 5 - 50 Gew.-%.
- 24. Verwendung von Reaktivfarbstoffmischungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 23 zum F\u00e4rbon von hydroxy- und/oder carbonamidgruppen-haltigem Fasermaterial.

## ERNATIONAL SEARCH REPORT



Relevant to claim No.

	OF SUBJECT	

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

#### B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by dissification symbols) IPC 7-C09B

Category \* Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included. In the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Υ	WO OO 06652 A (CIBA SC HOLDING ATHANASSIOS (CH); KLIER HERBER	AG ;TZIKAS T (DE))	1-24
X	10 February 2000 (2000-02-10) page 11, line 5 -page 14, line 124	2; example	1
Υ	DATABASE WPI Section Ch, Week 199001 Derwent Publications Ltd., Lon Class E21, AN 1990-005299 XP002246248 & JP 01 288868 A (KIWA KAGAKU		1–24
Х	21 November 1989 (1989-11-21) abstract		1
Y	EP 0 600 322 A (HOECHST AG) 8 June 1994 (1994-06-08) the whole document		1-24
		-/	
χ Furt	her documents are listed in the continuation of box C.	Patent family members are listed	In annex.
"A" docum consil "E" earlier filing ( "L" docum which citatic "O" docum other "P" docum later t	ent which, may trave doubts on priority, claim(s) or to claid to establish the publication date of another or or other special reason (as specified) ent reterring to an oral disclosure, use, exhibition or means and published prior to the international filing date but than the priority date claimed	17: baler document published after the Inti- or poolity date and not conflict with the published the prosphile or the hymenic consideration programs. The common of particular reference, the cannot be considered noted step when the of- common of particular references, the consideration of particular references, the characteristic particular references, the characteristic particular references to characteristic common of particular references, the characteristic common of particular department of particular references. The characteristic particular references are the programs of the particular references.	the application but soon underlying the based invention to considered to current is taken alone current is taken alone current invention the current invention to the such documents to the present skilled tarnity
Date of the	actual completion of the international search	Date of mailing of the international se	arch report
2	2 July 2003	14/07/2003	
Name and	mailing address of the ISA European Palent Office, P.B. 5818 Palentlaan 2 N.L. = 2290 HV Flijswik Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Dauksch, H	



Internal Application No PCT/EP 03/02836

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Category Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Relevant to claim No. EP 0 731 145 A (HOECHST AG) 1-24 11 September 1996 (1996-09-11) the whole document 1-24 A EP 0 976 794 A (DYSTAR TEXTILFARBEN GMBH & CO) 2 February 2000 (2000-02-02) the whole document A EP 0 976 792 A (DYSTAR TEXTILFARBEN GMBH & 1-24 CO) 2 February 2000 (2000-02-02) the whole document P,A WO 02 098988 A (DYSTAR TEXTILFARBEN GMBH & 1 - 24CO) 12 December 2002 (2002-12-12) the whole document

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

Intermonal Application No PCT/EP 03/02836

				PCI/E	03/02836
Patent docum cited in search		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
WO 000665	2 A	10-02-2000	AU	4911099 A	21-02-2000
			WO	0006652 A2	10-02-2000
			ËP	1137716 A2	04-10-2001
			ĴΡ	2002521548 T	16-07-2002
			US	6537332 B1	25-03-2003
JP 128986	8 A	21-11-1989	JP	1936860 C	09-06-1995
			JP	6062874 B	17-08-1994
EP 060032	2 A	08-06-1994	BR	9304856 A	31-05-1994
			CN	1099052 A	22-02-1995
			CZ	9302542 A3	15-06-1994
			DE	59309975 D1	20-04-2000
			EP	0600322 A2	08-06-1994
			JP	6263997 A	20-09-1994
			TR	27428 A	21-04-1995
			US	5445654 A	29-08-1995
EP 073114	5 A	11-09-1996	DE	19508156 A1	12-09-1996
			DE	59607385 D1	06-09-2001
			EP	0731145 A2	11-09-1996
			ES	2161930 T3	16-12-2001
			JP	8253697 A	01-10-1996
			TR	960868 A2	21-10-1996
			US	5690698 A	25-11-1997
EP 097679	4 A	02-02-2000	DE	4405358 A1	24-08-1995
2. 05.0.5		02 02 2000	BR	9500672 A	24-10-1995
			CA	2142742 A1	20-08-1995
			ČN	1114664 A	10-01-1996
			cz	9500440 A3	15-11-1995
			DĒ	59508235 D1	08-06-2000
			DĒ	59509231 D1	07-06-2001
			DE	59509249 D1	13-06-2001
			DĒ	59509250 D1	13-06-2001
			DE	59509326 D1	12-07-2001
			DE	59509671 01	08-11-2001
			DE	59509763 D1	29-11-2001
			EP	0668328 A2	23-08-1995
			ËP	0971002 A1	12-01-2000
			ĒΡ	0978543 A1	09-02-2000
			ĒΡ	0978544 A1	09-02-2000
			ĒΡ	0964034 A1	15-12-1999
			ËP	0969050 A1	05-01-2000
			EP	0976794 A1	02-02-2000
			EP	0976794 A1 0982375 A1	01-03-2000
			JP	7304986 A	21-11-1995
			PL	307324 A1	21-08-1995
		02-02-2000	TA	225829 T	15-10-2002
EP 097679	2 A			9902848 A	09-05-2000
EF 09/0/3	12 A		BR		
EF 09/0/3	12 A		DE	69903386 D1	14-11-2002
EF 09/0/3	12 A		DE DE	69903386 D1 69903386 T2	14-11-2002 18-06-2003
EF 09/0/3	12 A		DE DE EP	69903386 D1 69903386 T2 0976792 A1	14-11-2002 18-06-2003 02-02-2000
EF 09/0/3	12 A		DE DE EP ES	69903386 D1 69903386 T2 0976792 A1 2185279 T3	14-11-2002 18-06-2003 02-02-2000 16-04-2003
EF 09/0/3	12 A		DE DE EP ES JP	69903386 D1 69903386 T2 0976792 A1 2185279 T3 2000086924 A	14-11-2002 18-06-2003 02-02-2000 16-04-2003 28-03-2000
EF 09/0/5	IZ A		DE DE EP ES	69903386 D1 69903386 T2 0976792 A1 2185279 T3	14-11-2002 18-06-2003 02-02-2000 16-04-2003

# INTERNATIONAL SEARCH DEPORT

	INTERNATIONAL SEARCH REPORT Information on patent family members				Intermonal Application No		
					PCT/EP 03/02836		
Patent document cited in search repo	rt	Publication date		Patent family member(s)		Publication date	
EP 0976792	Α		TW	466263	В	01-12-2001	
WO 02098988	A	12-12-2002	WO	02098988	A2	12-12-2002	

#### INTERNATIONA ER RECHERCHENBERICHT

onales Aktenzeichen PCT/EP 03/02836

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C09B67/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchlerter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 CO9B

Fiecherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwondete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WE	SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN	~
Kategorle <sup>a</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Υ	WO 00 06652 A (CIBA SC HOLDING AG ;TZIKAS ATHANASSIOS (CH); KLIER HERBERT (DE)) 10. Februar 2000 (2000-02-10)	1-24
X	Seite 11, Zeile 5 -Seite 14, Zeile 2; Beispiel 124	1
Υ	DATABASE WPI Section Ch, Week 199001 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E21, AN 1990-005299 XPO02246245 & JP 01 289868 A (KIMA KAGAKU KOGYO K), 21. November 1989 (1989-11-21)	1-24
X	Zusammenfassung	1
Υ	EP 0 600 322 A (HOECHST AG) 8. Juni 1994 (1994-06-08) das ganze Dokument	1-24
	-/	

l	X	Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Fel entnehmen	ld C zu
ı	° Bos	ondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen	:

X Siehe Anhang Patentfamilie

- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedautsam anzusehen ist

- Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche
- T° Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritäsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidert, sondern nur zum Verständist des der Erflichung zugrundbliegenden Prinzips oder der Ihr zugrundellegenden Theoritä eingejaben ist.
- \*\* Westernessen Steament, das jedock ent ein over neut neuten Steament, das jedock ent ein over neuten Steament, das jedock ent ein over Neuten Steament, das jedock ent ein Steament, das jed

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

2. Juli 2003

14/07/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (431-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nt, Fax: (+31-70) 340-3016 Bevollmächtigter Bediensteter Dauksch, H

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Into Ionales Aktenzeichen
PCT/EP 03/02836

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN Kalegorie" Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile Betr. Anspruch Nr. EP 0 731 145 A (HOECHST AG) 1 - 2411. September 1996 (1996-09-11) das ganze Dokument 1-24 A EP 0 976 794 A (DYSTAR TEXTILFARBEN GMBH & CO) 2. Februar 2000 (2000-02-02) das ganze Dokument A EP 0 976 792 A (DYSTAR TEXTILFARBEN GMBH & 1-24 CO) 2. Februar 2000 (2000-02-02) das ganze Dokument P,A WO 02 098988 A (DYSTAR TEXTILFARBEN GMBH & 1-24 CO) 12. Dezember 2002 (2002-12-12) das ganze Dokument

# INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

PCT/EP 03/02836

						03/02836
lm R angefüh	lecherchenbericht rtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Milglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
MO	0006652	A	10-02-2000	AU	4911099 A	21-02-2000
110	0000032	-	10 02 2000	WO	0006652 A2	10-02-2000
				EP	1137716 A2	04-10-2001
				JP		16-07-2002
					2002521548 T	
				US	6537332 B1	25-03-2003
JP	1289868	Α	21-11-1989	JP	1936860 C	09-06-1995
				JP	6062874 B	17-08-1994
EP	0600322	Α	08-06-1994	BR	9304856 A	31-05-1994
_				CN	1099052 A	22-02-1995
				CZ	9302542 A3	15-06-1994
				ĎĒ	59309975 D1	20-04-2000
				EP	0600322 A2	08-06-1994
				JΡ	6263997 A	20-09-1994
				TR	27428 A	21-04-1995
				US	5445654 A	29-08-1995
EP	0731145	Α	11-09-1996	DE	19508156 A1	12-09-1996
				DE	59607385 D1	06-09-2001
				EP	0731145 A2	11-09-1996
				ES	2161930 T3	16-12-2001
				JP	8253697 A	01-10-1996
				TR	960868 A2	21-10-1996
				US	5690698 A	25-11-1997
	0976794	Α	02-02-2000	DE	4405358 A1	24-08-1995
	03/0/34	^	0E 0E 2000	BR	9500672 A	24-10-1995
				CA	2142742 A1	20-08-1995
				CN	1114664 A	10-01-1996
				CZ	9500440 A3	15-11-1995
				DE	59508235 D1	08-06-2000
				DE	59509231 D1	07-06-2001
				DE	59509249 D1	13-06-2001
				DE	59509250 D1	13-06-2001
				DE	59509326 D1	12-07-2001
				DE	59509671 D1	08-11-2001
				DE	59509763 D1	29-11-2001
				EP	0668328 A2	23-08-1995
				ĒΡ	0971002 A1	12-01-2000
				ĒΡ		
					0978543 A1	
					0978543 A1 0978544 A1	09-02-2000
				EP	0978544 A1	09-02-2000
				EP EP	0978544 A1 0964034 A1	09-02-2000 15 <b>-</b> 12-1999
				EP EP EP	0978544 A1 0964034 A1 0969050 A1	09-02-2000 15-12-1999 05-01-2000
				EP EP EP	0978544 A1 0964034 A1 0969050 A1 0976794 A1	09-02-2000 15-12-1999 05-01-2000 02-02-2000
				EP EP EP EP	0978544 A1 0964034 A1 0969050 A1 0976794 A1 0982375 A1	09-02-2000 15-12-1999 05-01-2000 02-02-2000 01-03-2000
				EP EP EP EP JP	0978544 A1 0964034 A1 0969050 A1 0976794 A1 0982375 A1 7304986 A	09-02-2000 15-12-1999 05-01-2000 02-02-2000 01-03-2000 21-11-1995
				EP EP EP EP	0978544 A1 0964034 A1 0969050 A1 0976794 A1 0982375 A1	09-02-2000 15-12-1999 05-01-2000 02-02-2000 01-03-2000
EP.	 0976792	A	02-02-2000	EP EP EP EP JP	0978544 A1 0964034 A1 0969050 A1 0976794 A1 0982375 A1 7304986 A	09-02-2000 15-12-1999 05-01-2000 02-02-2000 01-03-2000 21-11-1995
EP	0976792	A	02-02-2000	EP EP EP EP JP PL	0978544 A1 0964034 A1 0969050 A1 0976794 A1 0982375 A1 7304986 A 307324 A1	09-02-2000 15-12-1999 05-01-2000 02-02-2000 01-03-2000 21-11-1995 21-08-1995
EP	0976792	A	02-02-2000	EP EP EP EP JP PL AT BR	0978544 A1 0964034 A1 0969050 A1 0976794 A1 0982375 A1 7304986 A 307324 A1 225829 T 9902848 A	09-02-2000 15-12-1999 05-01-2000 02-02-2000 01-03-2000 21-11-1995 21-08-1995 
EP	0976792	A	02-02-2000	EP EP EP EP JP PL AT BR DE	0978544 A1 0964034 A1 0969050 A1 0976794 A1 0982375 A1 7304986 A 307324 A1 225829 T 9902848 A 69903386 D1	09-02-2000 15-12-1999 05-01-2000 02-02-2000 01-03-2000 21-11-1995 21-08-1995 
EP	0976792	A	02-02-2000	EP EP EP EP JP PL AT BR DE DE	0978544 A1 0969050 A1 0969050 A1 0976794 A1 0982375 A1 7304986 A 307324 A1 225829 T 9902848 A 69903386 D1 69903386 D1	09-02-2000 15-12-1999 05-01-2000 02-02-2000 01-03-2000 21-11-1995 21-08-1995 
EP	0976792	A	02-02-2000	EP EP EP JP PL AT BR DE DE EP	0978544 A1 0964034 A1 0969050 A1 0976794 A1 0982375 A1 7304986 A 307324 A1 225829 T 9902848 A 69903386 D1 69903386 T2 0976792 A1	09-02-2000 15-12-1999 05-01-2000 01-03-2000 21-11-1995 21-08-1995 
EP	0976792	A	02-02-2000	EP EP EP EP JP PL AT BR DE EP ES	0978544 A1 0964034 A1 0969050 A1 0976794 A1 0982375 A1 7304986 A 307324 A1 225829 T 9902848 A 69903386 D1 69903386 T2 0976792 A1 2185279 T3	09-02-2000 15-12-1999 05-01-2000 02-02-2000 01-03-2000 21-11-1995 21-08-1995 15-10-2002 09-05-2000 14-11-2002 13-06-2003 02-02-2000 16-04-2003
EP	0976792	A	02-02-2000	EP EP EP EP JP PL AT BR DE EP ES JP	0978544 A1 0964034 A1 0969050 A1 0976794 A1 0982375 A1 7304986 A 307324 A1 225829 T 9902848 A 69903386 D1 69903386 T2 0976792 A1 2185279 T3 2000086924 A	09-02-2000 15-12-1999 05-01-2000 02-02-2000 01-03-2000 21-11-1995 21-08-1995
EP	0976792	A	02-02-2000	EP EP EP EP JP PL AT BR DE EP ES	0978544 A1 0964034 A1 0969050 A1 0976794 A1 0982375 A1 7304986 A 307324 A1 225829 T 9902848 A 69903386 D1 69903386 T2 0976792 A1 2185279 T3	09-02-2000 15-12-1999 05-01-2000 02-02-2000 01-03-2000 21-11-1995 21-08-1995 15-10-2002 09-05-2000 14-11-2002 13-06-2003 02-02-2000 16-04-2003

Angaben zu Veröffentlichungen, die z			zur seiten Patentfamilie ge	noren		PCT/EP	03/02836	
im Recherchenbericht angeführtes Palentdokument		Datum der Veröffentlichung	Milglied(er) der Patentfamille			Datum der Veröffentlichung		
EP	0976792	Α		TW 466		3 B	01-12-2001	
WO	02098988	Α	12-12-2002	WO	02098988	3 A2	12-12-2002	